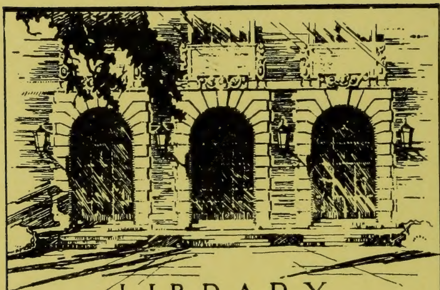


LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF ILLINOIS

540.6
DC
v.38
pt.3

[redacted]

Digitized by the Internet Archive
in 2015

https://archive.org/details/berichtederdeuts00deut

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDACTEUR: P. JACOBSON.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: R. STELZNER.

ACHTUNDDREISSIGSTER JAHRGANG.
(1905)

BAND III.

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. CARLSTRASSE 11.

1905.

[redacted]

540.6
DC
v. 38
pt. 3

Sitzung vom 10. Juli 1905.

Vorsitzender: Hr. J. H. van 't Hoff, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende bedauert melden zu müssen, dass der ausserordentlich hervorragende Gelehrte

Per Teodor Cleve

am 18. Juni in Upsala nach schwerem Leiden verschieden ist.

Geboren am 10. Februar 1840 in Stockholm, studirte Cleve in Upsala, wo er 1863 promovirte. Nach längeren Reisen und einem Aufenthalt im Laboratorium von Wurtz in Paris kehrte er 1870 an das Polytechnicum in Stockholm zurück und übernahm 1874 die Professur in Upsala. Das Arbeitsgebiet Cleve's ist ein überaus umfassendes; es erstreckt sich nicht nur über die verschiedensten Teile der Chemie, sondern greift auch in die Geologie, die Botanik und die Hydrographie über. Weniger bekannt dürfte es sein, dass Cleve auch literarisch im ästhetischen Sinne thätig war.

Hier sei nur aus unserm Specialgebiet das Wichtigste herausgegriffen. Zunächst haben wir, chronologisch vorgehend, die Entdeckung der Isomerie bei den Platinamminverbindungen zu erwähnen, die jetzt besonders durch Werner's Arbeiten ein weitgehendes Interesse gewonnen hat. Die bedeutendsten Leistungen Cleve's liegen aber auf dem Gebiete der seltenen Erden; für diese erhielt er 1904 die Davy-Medaille. Die Entdeckung des Thuliums [1880] gehört in diese Arbeitsreihe, und das Scandium hat Cleve [1890] gleichzeitig mit Nilson, das Helium [1895] gleichzeitig mit Ramsay im Cleveit gefunden.

Bei Gründung der Nobel-Stiftung wurde das Präsidium des Comités für Chemie in Cleve's Händen gelegt.

Die Anwesenden erheben sich zur Ehrung des Verstorbenen.

33340

Der Schriftführer verliest das folgende, von Herrn Geheimrath Prof. Dr. H. Landolt, Berlin, eingegangene Dankschreiben[1]):

Hochgeehrter Herr Präsident!

Infolge meines Ausscheidens aus der Publications-Commission der Deutschen chemischen Gesellschaft haben Sie und der Vorstand die Freundlichkeit gehabt, durch das an mich gerichtete Schreiben vom 10. Juni d. J. meiner langjährigen Thätigkeit in diesem Amte zu gedenken. Die Worte des Dankes, welche jene Zuschrift enthält, haben mich in hohem Grade erfreut, denn sie bilden einen wohlthuenden Abschluss einer Wirksamkeit, welche, wenn auch bisweilen etwas zeitraubend, doch viele interessante Seiten bot, und der ich mich stets gerne unterzogen habe. Indem jetzt die Arbeit in die Hände einer jüngeren frischen Kraft übergeht, bin ich überzeugt, dass hierdurch den Interessen der chemischen Gesellschaft in bester Weise entsprochen wird.

Zur Ehre werde ich es mir anrechnen, den Vorsitz in der Commission zur Festsetzung der Atomgewichte einstweilen noch weiter führen zu dürfen. Wenn auch das ursprünglich gesteckte Ziel der Einführung einer einheitlichen internationalen Atomgewichtstabelle jetzt erreicht zu sein scheint, dürften doch noch Fälle eintreten, durch welche die bisherige Commission genöthigt wird, aufs Neue thätig zu sein. Gerne bin ich dann bereit, in Gemeinschaft mit den beiden anderen Mitgliedern, den Herren Ostwald und Wallach, die Geschäfte zu übernehmen.

Mit vorzüglicher Hochachtung

H. Landolt.

Der Vorsitzende legt ferner ein Schreiben vor, in welchem Herr Geheimrath Prof. Dr. A. Orth, Berlin, seinen Dank für die Glückwünsche ausspricht, welche ihm von der Gesellschaft am 15. Juni d. J. zur 70. Wiederkehr seines Geburtstages dargebracht sind.

Er theilt sodann mit, dass Herr Prof. Dr. E. Erlenmeyer sen., Aschaffenburg, am 28. Juni das 80. Lebensjahr vollendet hat und dass dem Jubilar an diesem Tage im Namen der Deutschen chemischen Gesellschaft eine Glückwunschadresse durch Herrn M. Conrad, Aschaffenburg, überreicht worden ist. Die von Herrn E. Buchner, Berlin, verfasste Adresse hat folgenden Wortlaut:

---

[1]) Vgl. dazu diese Berichte 38, 2256 [1905].

Hochverehrter Jubilar!

Fest haftet in dem Gedächtsniss der Fachgenossen die Erinnerung an die glänzenden Experimentalarbeiten und deren scharfsinnige Interpretationen, durch welche Sie die Chemie des Kohlenstoffs gefördert haben, zu einer Zeit, als noch die Grundpfeiler der Structurlehre Kekulés wankten. Heute, an dem Tage, da sie das 80. Lebensjahr vollenden, sind aller Blicke nach Ihrem freundlichen Tusculum gerichtet. Auch die Deutsche chemische Gesellschaft, die Sie mit Stolz zu ihren früheren Präsidenten zählen darf, beeilt sich, herzliche Theilnahme und aufrichtige Bewunderung zu zollen.

Ihre Reduction des Glycerins, der Nachweis, dass Butyl- und Amyl-Alkohol aus dem Fuselöl der Isoreihe angehören, die Studien über die isomeren Milchsäuren sind für die Kenntniss der Fettreihe grundlegend geworden. Feines Empfinden für chemische Verhältnisse befähigte Sie, den Azo- und Hydrazo-Verbindungen, den Diazoniumsalzen, sowie dem Naphtalin die richtigen Constitutionsformeln zuzutheilen, lange bevor dieselben bewiesen waren. Dauernden Werth für die chemische Forschung besitzt die von Ihnen beobachtete, unter dem Namen der Erlenmeyer'schen Regel bekannte, intramolekulare Umlagerung. Die schönen Synthesen des Guanidins und des Tyrosins, letztere gemeinsam mit Lipp durchgeführt, warfen ein helles Licht auf die Natur dieser Stoffe. Auch die Enzyme erregten ihr thätiges Interesse. Ihr praktischer Sinn offenbarte sich in der Construction des heute jedermann unentbehrlichen Erlenmeyer-Kolbens und eines sehr zweckmässigen Verbrennungsofens.

Als leidige Gesundheitsverhältnisse den Rücktritt von der amtlichen Thätigkeit erzwangen, da kam die Liebe und Verehrung ihrer zahlreichen Schüler zu spontanem Ausdruck, wohl begreiflich für jeden, der Ihre Hingabe und Sorgfalt bei Ausbildung des chemischen Nachwuchses kennen gelernt hatte. Aber selbst im Ruhestand haben Sie Ihre experimentellen Forschungen weitergeführt. Es gelang Ihnen, die langjährigen Studien über Zimmtsäure zu einem krönenden Abschluss zu bringen, dessen Folgen sich noch nicht übersehen lassen. Die Synthese der Isozimmtsäure wird vielleicht eine Erweiterung unserer theoretischen Vorstellungen erheischen.

Gleichviel ob sich diese Hoffnung erfüllt, unsere Dankesschuld kann kaum mehr grösser werden, denn Ihre Verdienste um den Ausbau der Structurlehre, des Leitsternes bei allen organischen Arbeiten, sind unvergänglich.

Berlin, im Juni 1905.

J. H. van't Hoff,
Präsident.

W. Will,
Schriftführer.

C. Schotten.
Schriftführer.

Als ausserordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Lederer, K., Frankfurt a. M.;
Waentig, Dr. P., Charlottenburg;
Haackh, Dipl. Chem. H., Strassburg;
Embden, G., Frankfurt a. M.;
Massenez, C., Berlin;
Cahn, M., »
Rewald, B., »

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Kenner, James, Schlossberg 2, Heidelberg (durch E. Knoevenagel und P. Jannasch);

Himmelmann, Adolfstr. 1,
Alefeld, E., Langer Segen 7a,
Schupp, Wilhelm, Adolfstr. 19,
Schmidt, Hermann, Adolfstr. 1,
Dittmann, August, Lerchenstr. 22,
} Kiel

Sigeneger, Hermann, Urach (Württemberg)
} (durch C. Harries und R. Weil;

Justin-Mueller, Ed., 15 Rue de Crosne, Rouen (durch P. Jacobson und R. Stelzner);

Sulzberger, Dr. N., Kupfergraben 6 part., Berlin (durch P. Jacobson und R. Stelzner);

Winkelmann, Albert,
Duttenhöfer, Alfred,
Manini, Paul,
Matthey, Georges,
Kaufmann, Adolf,
} Chemisches Institut,

Koch, Dr. Otto, Boulevard des Philosophes 3
} Genf

Bünzly, Dr. Hans, Solothurn
Laube, Eduard, Riechenstr. 57, Basel
Sassu, Matei, Braila (Rumänien)
} (durch C. Graebe und F. Kehrmann);

Zimmermann, Dr. Fr., Universitätsstr. 18, Marburg (durch Th. Zincke und R. Schenck);

Schmid, Dr. Karl, Burgsteige 12,
Friedrich, Walter, Mohlstr. 68,
Krebs, Grabenstr. 31,
} Tübingen } (durch C. Bülow und R. Weinland);

Spiegelberg, Dr. Paul, Blücherplatz 6, Rostock (durch A. Michaelis und F. Kunckell).

Frankfurth, A., Werdaerweg 5, Marburg (durch Th. Zinke und K. Fries);

Schwabe, Fr., Bahnhofstr. 20, Marburg
Tropp, W., Mauerstr. 4, Marburg
Meyer, K., Marbacherweg 5, Marburg
Wugk, E., Biegenstr. 34, Marburg
Hohorst, K. v., Roter Graben 13, Marburg
Kohlhaas, J., Leipzigerstr. 8, Kassel
(durch Th. Zincke und K. Fries);
Sack, Dr. Leo, P. O. Box 6341, Johannesburg, Süd-Afrika (durch A. Rosenheim und R. J. Meyer).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

82. Technisch-chemisches Jahrbuch von R. Biedermann. 26. Jahrgang 1903. Braunschweig 1905.
208. Wissenschaftliche und industrielle Berichte von Roure-Bertrand fils, 2. Serie No. 1, April 1905. Evreux 1905.
1792. Ritsema, I. C., und Sack, J. Index Phytochemicus. Amsterdam 1905.
440. Landolt-Börnstein. Physikalisch-chemische Tabellen, herausgegeben von R. Börnstein und W. Meyerhoffer. III. Auflage. Berlin 1905.

Der Vorsitzende: J. H. van't Hoff.

Der Schriftführer: W. Will.

Mittheilungen.

426. H. B. Dixon: Ueber Explosionswellen.

[Vortrag, gehalten vor der Deutschen chemischen Gesellschaft am 27. Mai 1905.]

Hochgeehrter Herr Präsident! Geehrte Herren!

Gestatten Sie mir ein paar einleitende Worte zu sagen: Erstens möchte ich dem Vorstande der Deutschen chemischen Gesellschaft meinen herzlichsten Dank aussprechen für die mich sehr beehrende Einladung, vor Ihnen diesen Vortrag zu halten; zweitens muss ich die geehrte Versammlung um Nachsicht bitten, da es mir leider nicht gegeben ist, ein fliessendes Deutsch zu sprechen; ich hoffe deshalb, dass Sie mich entschuldigen werden, wenn in der Aufregung über meine Explosionsversuche[1]) mein schlechtes Deutsch sich vielleicht spontan in besseres Englisch umwandelt.

---

[1]) Der Redner erläuterte seinen Vortrag durch eine Reihe vortrefflich gelungener und sehr instructiver Experimente. Die Redaction.

Der Name Bunsen's gilt jetzt und wird für immer gelten als der Name des Pioniers auf dem Forschungsgebiete, welches die Explosionen in Gasen umfasst. Bunsen war nicht nur der Erste, welcher die chemischen Vorgänge bei Gasexplosionen studirte, sondern er erfand auch die Methoden, um die Geschwindigkeit der Ausbreitung und den Druck, welche in der Flamme sich einstellen, zu messen.

In den letzten Jahren waren die Gasexplosionen Gegenstand der Untersuchung seitens praktischer Ingenieure, sowie theoretischer Chemiker; wir benutzen die Explosionskraft für friedliche und Kriegs-Zwecke — um Kohle aus dem Boden zu heben und Geschosse abzufeuern, um die Alpen zu durchbohren und Automobile zu treiben. Empirisch gelangten wir zu Methoden, nach welchen wir die bewegende oder stossende Kraft der Explosion ausnutzen können, indem wir gleichzeitig dem localen zerschmetternden Charakter der Detonation vorbeugen.

Was ist die eigentliche Natur der Detonation, welcher Unterschied besteht zwischen ihr und einer gewöhnlichen Explosion? Diese Fragen konnten nur durch eine Reihe systematischer Experimente über den Durchgang einer Flamme durch Gase beantwortet werden.

Solche Experimente über Gase, die von Bunsen begonnen und von Berthelot, Le Chatelier, Oettingen u. A. fortgesetzt wurden, beschäftigten mich über fünfundzwanzig Jahre. Diese Untersuchungen sind für den Experimentator im höchsten Grade fesselnd, aber ebenso mühsam und verwickelt.

Bunsen's Theorie der discontinuirlichen Verbrennung.

Berthollet's Gesetz der Massenwirkung, jetzt einer der Grundpfeiler unserer Wissenschaft, stellte fünfzig Jahre nach seiner Entdeckung noch immer einen unbestimmten und rein qualitativen Ausdruck dar. Bunsen[1]) war der Erste, der dieses Gesetz einer quantitativen Prüfung unterwarf. Leider waren die Versuche, durch welche er seine Folgerungen begründete, zu spärlich. Bunsen's Ruf als Meister der chemischen Forschung und besonders als geschickter Experimentator bei Gasuntersuchungen war die Ursache für den weitverbreiteten Glauben an die discontinuirliche Natur der chemischen Umsetzung. Bunsen's Schüler blieben stets den Ansichten des Meisters treu, der es vortrefflich verstand, seine Gedanken in den Schülern anzuregen und weiter zu entwickeln.

Bunsen glaubte bewiesen zu haben, dass Berthollet's Gesetz der Massenwirkung durch eine specielle Tendenz, Verbindungen nach einem einfachen Verhältniss zu bilden, modificirt wird.

---

[1]) Bunsen, Ann. d. Chem. 85, 137.

Er erhitzte Gasgemische, in welchen eines der Gase, nämlich Sauerstoff, sich bei der Explosion zwischen zwei andere — Wasserstoff und Kohlenoxyd — zu vertheilen hatte; Bunsen glaubte nun beobachtet zu haben, dass die Quantität der gebildeten Verbindungen, des Wasserdampfs und der Kohlensäure, nicht nur proportional mit der relativen Quantität des vorhandenen Wasserstoffs und Kohlenoxyds variirte, sondern dass sich das Verhältniss von H_2O zu CO_2 in plötzlichen Sprüngen von einem einfachen Verhältniss (1:1) zu einem anderen (1:2) änderte. Dieser Bunsen'sche Satz, welcher auch von den zahlreichen Anhängern Bunsen's weiter gelehrt und auf andere chemische Reactionen angewandt wurde, bildete im Jahre 1876 den Ausgangspunkt meiner eigenen Untersuchungen.

Es war mir nicht bekannt, dass Horstmann[1]) ebenfalls diesen Gegenstand aufgenommen hatte. Wir fanden beide unabhängig von einander, dass Bunsen während seiner Untersuchungen einen bedeutenden Factor vernachlässigt hatte, nämlich die Reaction zwischen Wasserdampf und Kohlenoxyd bei der hohen Temperatur der Explosion. Die angewandten Gase müssen trocken sein, nicht feucht, wie sie Bunsen gebrauchte. Ich[2]) fand ferner, dass die Endproducte wesentlich anderer Natur sind, wenn dem durch die Explosion gebildeten Dampf während des Durchganges der Flamme die Möglichkeit gegeben wird, sich an den kalten Wänden des Gefässes zu condensiren.

Reihe	Vor der Explosion			Nach der Explosion				Temp. C	Coëff. α	Druck
	O_2	CO	H_2	CO	CO_2	H_2	H_2O			mm
1.	14.2	52.5	47.5	45.3	7.2	26.3	21.3	14°	5.1	1000
	15.4	51.7	48.3	42.7	8.9	26.0	22.3	70°	4.1	»
	»	»	»	42.9	8.7	26.6	21.8	80°	4.0	»
	»	»	»	42.8	8.8	26.4	21.9	120°	4.0	»
2.	17.3	24.0	76.0	21.4	2.6	44.1	31.9	0°	5.9	1000
	»	»	»	20.5	3.4	44.7	31.3	70°	4.2	»
	»	»	»	20.4	3.5	44.7	31.3	80°	4.0	»
	»	»	»	20.4	3.6	44.4	31.6	100°	4.0	»
	15.9	24.5	75.5	21.2	3.3	47.0	28.5	125°	4.0	»
3.	25.9	24.5	75.5	18.0	6.5	30.2	45.3	80°	4.2	1000
	»	»	»	17.9	6.6	30.4	45.1	100°	4.0	»
4.	17.5	73.3	26.7	56.3	17.0	8.6	18.1	−10°	7.0	1000
	16.8	70.8	29.2	54.8	16.1	11.8	17.3	20°	5.0	»
	»	»	»	53.9	16.9	12.1	17.1	40°	4.5	»
	17.5	73.3	26.7	54.0	19.3	11.2	15.5	60°	3.9	»

[1]) Horstmann, Ann. d. Chem. **190**, 228.

[2]) Dixon, Phil. Trans. **1884**, Pt. 2, 665—667.

In der vorstehenden Tabelle sind die Resultate von Explosionen gegeben, die in verschiedenen Quantitäten von Sauerstoff, gemischt mit Kohlenoxyd und Wasserstoff im Ueberschusse, vor sich gingen. Der Coëfficient α ändert sich, wie zu ersehen ist, mit Aenderung der Temperatur, wird aber constant bei den höheren Temperaturen.

Da der Druck von Wasserdampf 233 mm bei 70° und 355 mm bei 80° beträgt, so ist es klar, dass der während der ersten Versuchsreihe gebildete Dampf[1]) (191 mm) nicht ganz ausreichen würde, um das Gefäss bei 70° zu sättigen, aber unter dieser Temperatur könnte sich der Dampf an den Gefässwänden condensiren und auf diese Weise die Genauigkeit des Coëfficienten beeinträchtigen. In der zweiten Versuchsreihe würde sich der gebildete Dampf (268 mm) nicht bei oder über 80° condensiren; kleine Mengen könnten sich allerdings bei 70° condensiren. In der dritten Versuchsreihe kann sich etwas Dampf bei 80° condensiren, da der Druck des gebildeten Dampfes 358 mm betragen würde. Bei anderen Experimenten wurde der Druck variirt. Die Constante steigt immer nahe dem Punkte, wo die Condensation ermöglicht wird, an, ganz gleichgültig, wie gross auch der Druck sein mag.

Bleibt die Temperatur der Gefässwandung höher als der Condensationspunkt des Wasserdampfs, so ist es möglich, das Gesetz der Massenwirkung, wie dies Bunsen beabsichtigte, zu prüfen, und es konnte bald gezeigt werden, dass die Endproducte von einem Gleichgewichtszustande abhängen, welcher zwischen den beiden entgegengesetzten chemischen Processen hergestellt wird, nämlich einerseits zwischen der Reaction von Kohlenoxyd auf Wasserdampf, wobei Kohlensäure und Wasserstoff sich bilden, und andererseits der umgekehrten Reaction von Kohlensäure auf Wasserstoff, bei welcher Kohlenoxyd und Wasserdampf entstehen.

Wie gross auch immer die ursprünglich genommenen Mengen sein mögen, die Quantitäten der Endproducte stimmen mit der Gleichung überein:

$$\frac{CO \times H_2O}{CO_2 \times H_2} = \text{const.}$$

Diese Gleichung stellt natürlich den Gleichgewichtszustand vor, welcher erreicht wird, nachdem die nach der Explosion gebildeten Producte abgekühlt sind.

---

[1]) In den Philosoph. Transactions der Royal Society of London 1884, Th. II, S. 665 sind die endgiltigen Drucke der Gase unrichtiger Weise als gleich den Anfangsdrucken angegeben; in Folge dessen besitzt der bei der Explosion gebildete Dampf thatsächlich einen geringeren Druck als der in der Tabelle angenommene.

Es ist nun der Einwand erhoben worden, dass man nicht berechtigt sei, das Gesetz der Massenwirkung anzuwenden, wenn man die reagirenden Bestandtheile nicht bei constanter Temperatur halten kann. Dieser Einwand wird jedoch beseitigt durch den Umstand, dass die gemessene und die gefundene Gleichgewichtslage sich nicht auf diejenige beziehen, welche bei der höchsten Temperatur existirte, sondern auf den Zustand, der vorgefunden wird, nachdem die Gase zu reagiren aufgehört haben. Die von mir festgestellte Thatsache, dass sich Wasserdampf auf den Gefässwänden während der Reaction condensiren kann (und so das Gleichgewicht ändert), beweist, dass die Gase wirklich (und zwar verhältnissmässig lange) auch während der Abkühlungszeit reagiren. Die Versuche stimmen in ihrer ganzen Reihe vollständig mit dem Massenwirkungsgesetz überein. Ich pflichte Bunsen darin bei, dass Berthollet's Satz auf diese Weise geprüft werden kann, und glaube, dass auf diese Weise auch seine Richtigkeit festgestellt wurde.

Versuche zur Feststellung der Drucke bei Explosionen.

Wie im Falle der Prüfung des Massenwirkungsgesetzes in Gasen, so spielten die Bunsen'schen Versuche[1]) eine führende Rolle auch bei der Untersuchung der Drucke und der Temperaturen, welche bei der Explosion von Gasen in geschlossenen Gefässen entstehen. Auch hier führten seine Versuche zu einem irrthümlichen Schluss, nämlich dass man es mit einer discontinuirlichen Verbrennung während der Explosion zu thun hat. Erhitzt man elektrolytisches Gas, oder ein Gemisch von Kohlenoxyd und der Hälfte seines Volumens Sauerstoff, so verbrennt nach Bunsen nur ein Drittel dieses Gemisches, indem die Temperatur der ganzen Gasmenge auf 3000° steigt. Es tritt nachher keine weitere Wirkung ein, bis das Gasgemisch sich auf 2500° abgekühlt hat; alsdann stellt sich sprungweise eine neue Verbrennung ein u. s. w.

Bunsen stellt auch in seiner Abhandlung die wichtige Behauptung auf, dass die Geschwindigkeit, mit welcher sich eine Flamme ausbreitet, synchron ist mit der Erreichung der maximalen Temperatur und der vollständigen Verbrennung. Ich weiss nicht, worauf diese Behauptung Bunsen's basirt ist; ich fand sie annähernd richtig für die Detonationswelle selbst (Berthelot's »onde explosive«), aber vollständig unrichtig, soweit es die ursprüngliche Explosionsperiode betrifft, was in dieser Vorlesung bewiesen werden soll.

---

[1]) Ann. Phys. Chem. 131, 161.

Andere Beobachter haben im grossen und ganzen Bunsen's Arbeit über die »effectiven Drucke«, die bei Gasexplosionen erzeugt werden, bestätigen können.

Mallard und Le Chatelier[1]) aber, die mit sehr feinen Indicatoren arbeiteten, fanden, dass in allen schnell explodirenden Gemischen sehr hohe Drucke in sehr kurzen Zeitintervallen erzeugt werden. Diese schnell vorübergehenden Drucke sind nach Mallard und Le Chatelier verursacht durch die Compressionswelle, welche sich fortpflanzt im Moment, wo die Entflammung von Schicht zu Schicht übergreift und eine enorme Intensität in der Detonationswelle selbst erreicht werden kann. Da es diesen Forschern auf die Messung des mittleren Druckes in der ganzen Gasmasse ankam, so nahmen sie von den feineren Indicatoren Abstand und gebrauchten einen Bourdon-Messer. Die von ihnen registrirten Druckcurven ermöglichten es ihnen, die Abkühlungsgrade der Verbrennungsproducte festzustellen und auf diese Weise die maximalen Drucke und Temperaturen der Explosionen zu berechnen. Ihre Resultate können in der Behauptung zusammengefasst werden, dass die maximale Explosionstemperatur von feuchtem elektrolytischem Gas 3350° beträgt; die mittlere specifische Wärme von Wasserdampf (zwischen der angeführten Temperatur und 0°) 16.6 beträgt; die Dissociation ist innerhalb dieser Grenzen sehr unbedeutend, wenn überhaupt eine solche statthat. Andererseits steigt die mittlere specifische Wärme von Kohlensäure bei 2000° auf 13.6, und oberhalb dieser Temperatur beginnt dann die Dissociation.

Die zweiatomigen Gase (O_2, N_2, CO etc.) zeigen ebenfalls, obzwar viel weniger ausgesprochen als Wasserdampf oder Kohlensäure, eine Zunahme der specifischen Wärme.

1885 veröffentlichten Berthelot und Vieille[2]), gleichzeitig mit ihnen auch Mallard und Le Chatelier, ihre Untersuchungen über die bei Gasexplosionen auftretenden Drucke. Sie bestimmten die Drucke, indem sie die maximale Beschleunigung eines Kolbens von bestimmtem Gewicht maassen, welcher sich in einer der Gravitation entgegengesetzten Richtung bewegte; hierbei brachten sie auch eine Correction an für den abkühlenden Einfluss der Wände, wenn ein kleines Explosionsgefäss zur Anwendung kam. Aus den maximalen Drucken berechneten sie die Maximaltemperaturen und gelangten so zu Resultaten ähnlich denen von Bunsen. Während aber Bunsen die beobachteten Abweichungen in den Drucken dem Umstande zuschrieb, dass $^2/_3$ der angewandten Gasmengen bei der erreichten Temperatur unfähig waren zu reagiren, erklärten die französischen Che-

---

[1]) Annales des Mines (VIII), Bd. 4 [1883].

[2]) Ann. d. Chim. et Phys. (VI), Bd. 4, S. 13.

miker dieselben Abweichungen durch den grossen Zuwachs der specifischen Wärme der gasförmigen Verbrennungsproducte.

Andererseits behauptet Dugald Clerk[1]), dass bei einer Gasexplosion die Verbrennung sich nicht augenblicklich vollzieht, sondern dass ein Theil der Verbrennungsproducte sich schon abkühlt, während unverbrannte Molekeln noch reagiren. Darum stimmt die in Wirklichkeit erreichbare Maximaltemperatur bei einer Explosion nicht mit der theoretischen, für augenblickliche Verbrennung berechneten Temperatur, überein. Das Ausbreiten der Flamme durch das ganze Gefäss, d. h. der Entflammungsmoment der ganzen Masse, fällt nicht zusammen mit dem Augenblick des Maximaldruckes und der Maximaltemperatur. Clerk brachte in geschlossenen Gefässen Gemische von Kohlengas und Luft, sowie Wasserstoff und Luft, zur Explosion, registrirte die Drucke mit einem Richards-Indicator und kam zum Schlusse, dass weder die Dissociation der Verbrennungsproducte, noch eine Steigerung der specifischen Wärmen als Ursachen für das Sinken der erreichten Drucke unter den theoretisch erforderlichen betrachtet werden darf. Dieses Sinken kann nur durch das allmähliche Fortschreiten der Verbrennung erklärt werden.

Was die Steigerung der specifischen Wärme der Kohlensäure betrifft, so kann sie, wie ich denke, kaum bezweifelt werden. Regnault und Wiedemann fanden eine sehr deutliche Zunahme bei constantem Druck in Temperaturgrenzen von 100° und 200°. Ich selbst habe vor kurzem zusammen mit Hrn. F. W. Rixon[2]) die specifische Wärme von Kohlensäure bei constantem Volumen bestimmt: Wir fanden bei Temperaturen von 100°, 200°, 300°, 400° ein stetiges Ansteigen derselben.

Diese Experimente wurden ausgeführt, indem Kohlensäure unter Druck in eine dünne Stahlbombe eingeschlossen wurde. Die Bombe wurde in einem Gasofen erhitzt; letzterer war unten mit einer Fallthüre versehen, welche durch die fallende Bombe leicht geöffnet werden konnte. Die Bombe fiel in ein grosses Reagensglas, welches tief unter das Niveau des Wassers im Calorimeter hineinreichte. Das Gewicht der Bombe riss das Reagensglas nach unten mit; das Wasser strömte plötzlich über die heisse Bombe fort, und auf diese Weise konnte ein Verspritzen oder Entweichen von Dampf vermieden werden. Das Experiment wurde mit einer leeren Bombe wiederholt, wobei alle anderen Bedingungen die gleichen blieben. Der Unterschied in der Erwärmung des Wassers in beiden Fällen rührte demnach von der Wärme der Kohlensäure her.

---

[1]) Proc. Inst. Civil-Engineers, Bd. 85 [1886].

[2]) Brit. Assoc. Report **1900**, S. 697.

Ferner bemühte ich mich, die specifische Wärme von Kohlensäure mit der von Luft oder von Wasserstoff zu vergleichen, indem ich die Schallgeschwindigkeit in einer erhitzten Stahlröhre mass. Ich fand hierbei, dass es möglich ist, die Schallgeschwindigkeit in einem Gase, welches sich in einem Schlangenrohre befindet, mit ziemlicher Genauigkeit zu messen. Das Rohr war 15—25 m lang und hatte 32 mm im Durchmesser. Vergleichende Versuche, angestellt mit Kohlensäure und mit Luft bei 100°, 200°, 300°, zeigten, dass die specifische Wärme der Kohlensäure, verglichen mit der der Luft, zunimmt. Ich führe jetzt dieselben Experimente auch bei höheren Temperaturen aus, und zwar in einem grossen, durch Gas geheizten Coksofen, in welchem die Stahlröhre von feuerfesten Ziegelsteinen umgeben ist.

Andererseits beweist die leichte Zersetzbarkeit der Kohlensäure unter dem Einfluss elektrischer Entladung, dass bei Steigerung der Temperatur Arbeit verbraucht werden muss, um die Bindung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff zu lockern. Für die Thatsache einer partiellen Dissociation der Kohlensäure und des Wasserdampfes bei der Temperatur der Detonationswelle hatte ich[1]) einen directen Beweis in den unverbrannten Gasen, welche nach der Abkühlung hinterblieben.

Ich glaube, dass bei der Detonation der Gase, d. h. in der Explosionswelle selbst, die erreichten Temperaturen und Drucke wesentlich durch die Dissociation und die vorausgehende Steigerung der specifischen Wärme beeinflusst sind. In den ersten Phasen der Explosion, sowie im Falle eines Gemisches, in welchem keine Detonation entsteht, sind der Druck und die Temperatur auch beeinflusst durch den allmählichen graduellen Vorgang der Reaction.

Soweit es mir bekannt ist, existiren keine Druckdiagramme, welche die von Bunsen angenommenen successiven Partialexplosionen charakterisiren sollten.

Einfluss von Wasserdampf auf Verbrennungen.

Während ich Bunsen's Versuche über die Vertheilung von Sauerstoff bei Explosionen wiederholte, stiess ich auf eine eigenthümliche Erscheinung[2]), welche durch ein Gemisch von getrocknetem Kohlenoxyd und Sauerstoff hervorgerufen wurde. Ich fand, dass das getrocknete Gemisch nicht bei Berührung mit einem Funken explodirt, welcher sonst sehr leicht ein feuchtes Gemisch entzündete, und dass die

[1]) Dixon und Smith, Manchester Memoirs (IV), Bd. 2 [1888].

[2]) Brit. Assoc. Report 1880.

Flamme von getrocknetem Kohlenoxyd, welches in feuchter Luft leicht brennt, erlischt, sobald die Luft, welche die Flamme umgiebt, getrocknet wird. Ich weise besonders auf diese Arbeit hin und führe diesen Versuch an, nicht so sehr wegen seiner eigenen Bedeutung, sondern weil er Anlass zu einigen weitgehenden Verallgemeinerungen bezüglich der chemischen Verbindungsweise von Gasen gab.

Wenn Kohlenoxyd sich nur durch Vermittelung von Dampf oxydiren lässt, wenn ferner, wie dies auch die glänzenden Arbeiten von Baker bestätigen, Kohlenstoff, Schwefel und Phosphor eine merkwürdige Inactivität beim Erhitzen in einer Atmosphäre von trocknem Sauerstoff an den Tag legen, so liegt der Gedanke nahe, dass alle Oxydationen durch den Einfluss von Wasser vollzogen werden, wie es auch eine merkwürdige Frau — Mrs. Fulhame[1]) — schon vor mehr als hundert Jahren bewiesen zu haben glaubte.

Ich stimme mit Frau Fulhame darin überein, dass bei der Verbrennung von Kohlenoxyd in der Luft das Wasser seinen Sauerstoff an das Oxyd abgiebt, während der frei gewordene Wasserstoff sich wieder mit dem Luftsauerstoff verbindet. So übernimmt der Wasserstoff die Rolle eines Sauerstoff-Ueberträgers; ich bin aber noch nicht ganz überzeugt von der universalen Bedeutung des Wasserdampfes bei den Oxydationsprocessen, denn Cyangas kann in Abwesenheit von einer irgendwie nachweisbaren Menge Feuchtigkeit brennen. Werden diesem Gase nachweisbare Mengen Wasserdampf zugesetzt, so wird die Oxydation nur verzögert. Wird ferner ein Gemisch von Sauerstoff und Wasserstoff, oder Wasserstoff und Chlor mit einem Funken in Berührung gebracht, so verbreitet sich die Explosion viel schneller in einem trocknen Gemische, als in einem feuchten.

Aber es giebt sehr bedeutende Chemiker, die ganz anderer Ansicht sind.

Mendelejeff (Grundlagen der Chemie, S. 337 und 432) glaubt, dass das Kohlenoxyd direct durch den Wasserdampf oxydirt wird, nimmt aber an, dass der frei gewordene Wasserstoff sich mit einem Molekül Sauerstoff verbindet, um Wasserstoffsuperoxyd zu bilden, welches seinerseits wieder durch weiteres Kohlenoxyd reducirt wird:

$$\text{I. } CO + OH_2 = CO_2 + H_2.$$
$$\text{II. } O_2 + H_2 = O_2H_2.$$
$$\text{III. } CO + O_2H_2 = CO_2 + OH_2.$$

[1]) Der Titel des fast vergessenen Buches ist: Essay on combustion, with a view to a new art of dying and painting, wherein the phlogistic and antiphlogistic hypotheses are proved erroneous. By Mrs. Fulhame. London 1794.

Diese Meinung gründet sich auf seine Ueberzeugung, dass Gase sich mit einander in gleichen Volumverhältnissen verbinden. Die scheinbaren Ausnahmen von diesem Naturgesetze können durch den Umstand erklärt werden, dass die wirklichen Vorgänge sich sehr complicirt abspielen, wenn auch die Anfangsreaction immer bei gleichen Volumverhältnissen stattfindet. Das Gesetz, nach welchem Reactionen in gleichen Volumenverhältnissen allen anderen vorangehen, liefert nach Mendelejeff die einfachste Erklärung für die Nothwendigkeit der Anwesenheit von Wasserdampf, falls eine Verbindung zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff eintreten soll; eine unvermittelte Oxydation von Kohlenoxyd durch Sauerstoff wäre eine Reaction in ungleichen Volumenverhältnissen.

Auf den allgemeinen Werth des Mendelejeff'schen Gesetzes möchte ich hier nicht eingehen; es wird für meinen unmittelbaren Zweck genügen, auf ein Experiment hinzudeuten, welches ich mit Kohlenoxyd und Stickoxydul ausgeführt habe. Mischt man diese Gase in der gewöhnlichen Weise über Quecksilber zusammen, so explodiren sie mit Leichtigkeit nach Berührung mit einem Funken. Nach Mendelejeff giebt es in diesem Falle keine Ursache, welche die Explosion verhindern könnte, auch wenn die Gase völlig trocken sind, da man es hier mit gleichen Volumen zu thun hat. In Wirklichkeit aber explodiren die Gase im völlig trocknen Zustande nicht; eine Spur Wasser macht das Gemisch aber wieder sehr explosiv. Es scheint also, dass der Einfluss des Wasserdampfes nicht durch das Gesetz der gleichen Volume erklärt werden kann.

Der verstorbene Prof. Lothar Meyer (diese Berichte 19, 1099 [1886]), welcher einer der Ersten war, die das Experiment mit trocknen Gasen wiederholten, sprach den Gedanken aus, dass es die für die Entzündung von Kohlenoxyd und Sauerstoff nothwendige hohe Temperatur sei — verglichen mit der Temperatur, bei welcher Kohlenoxyd und Wasserdampf reagiren —, welche die Vereinigung der feuchten Gase begünstige.

Indem sich Lothar Meyer so auf meinen Standpunkt bezüglich des Reactionsverlaufes stellt, erklärt er denselben durch den Umstand, dass eine directe Oxydation eine viel höhere Temperatur erfordert, als eine indirecte. Er fand, dass ein sehr kräftiger Funken, welcher durch eine aus trocknem Kohlenoxyd und Sauerstoff bestehende Gassäule geschickt wird, die Vereinigung der Gase hervorbringt, und dass in einem starken Funkenstrom sich die Vereinigung in kurzer Zeit vollzieht. Die Combination vollzieht sich nach ihm in Folge der hohen Temperatur, welche in der Entladungsbahn selbst hervorgerufen wurde, und nimmt in der Umgebung derselben ab.

Wäre die Lothar Meyer'sche Ansicht richtig, so müsste man erwarten, dass die Entzündbarkeit von Kohlenoxyd in Luft sehr erleichtert wird, wenn die Temperatur eines der Gase ansteigt. Wie aber Moritz Traube[1]) zuerst fand, erlischt ein durch Vitriolöl getrockneter und dann angezündeter Gasstrahl von Kohlenoxyd, sobald er in ein Gefäss von trockner Luft hinübergeleitet wird. Die Flamme verschwindet gewöhnlich in einer Entfernung von 1—2 cm von der Gefässöffnung. Dasselbe Resultat wird erreicht, wenn man einen Kohlenoxydstrom vor seiner Verbrennung stark in einer Platinröhre erhitzt.

Es ist also schwer begreiflich, dass eine Flamme von Kohlenoxyd und Sauerstoff, welche eine durchschnittliche Temperatur von mindestens 3000° besitzt, in Folge einer nicht genügend hohen Temperatur in getrockneten Gasen ausgelöscht werden könnte.

In derselben Weise bleibt es unverständlich, wie das intensiv erhitzte Kohlenoxyd, welches sich bei der Explosion von Cyangas bildet, nicht in der Vorderseite der Welle brennen kann, während doch die Hitze eines bis auf Rothgluth erhitzten Platindrahtes ausreicht, um die chemische Verbindung hervorzurufen.

Beketoff (Bull. Acad. St. Pétersbourg [N. S.] 2, 175) unterwarf ein trocknes Gemisch von Kohlenoxyd und Sauerstoff der Funkenentzündung, und fand, dass sich allmählich Kohlensäure bildet. Er rief auch die Vereinigung der trocknen Gase hervor, indem er ihnen 10 pCt. Cyangas zusetzte und das Gemisch zur Explosion brachte. Beketoff's Ansicht über die Function der Feuchtigkeit besteht darin, dass dieselbe in Folge ihrer leichten Dissociirbarkeit in Wasserstoff und ein Sauerstoffatom, indem der Sauerstoff sich mit dem Kohlenoxyd verbindet, wirkt. Wasserdampf, sagt Beketoff, beginnt schon bei 800° zu dissociiren, Sauerstoff bleibt noch bei 2000° beständig. »Die Wasserdampfmoleküle liefern den für die Verbrennung unentbehrlichen Sauerstoff viel leichter, als es der Sauerstoff selber thun kann«. Aber diese Theorie erklärt nur ein Stadium der Reaction. Ist das Kohlenoxyd nicht im Stande, das Sauerstoffmolekül aufzuspalten, so bleibt es unklar, warum derselbe Process leichter vom Wasserstoff hervorgerufen werden soll. Die Reactionswärme bei der Entstehung von Kohlensäure aus Kohlenoxyd ist grösser, als die Reactionswärme bei der Entstehung von Wasserdampf aus Wasserstoff. Beketoff giebt uns dadurch nur eine grössere Schwierigkeit zu erklären.

Die von Lothar Meyer und Beketoff vertretene Ansicht, dass ein trocknes Gemisch sich in Folge der Stabilität der Sauerstoffmole-

---

[1]) Diese Berichte 18, 1890 [1885].

küle der Explosion widersetzt, veranlasste mich zur Untersuchung. wie ein Funken auf ein getrocknetes Gemisch von Kohlenoxyd und ozonirtem Sauerstoff einwirkt. Geht durch die Mischung ein Funken, welcher zwischen Drähten entsteht, die von einander 7 mm entfernt sind, so erfolgt keine Explosion; dagegen bildet sich ein bedeutender »Hof«, bestehend aus blauem Licht rings der Funkenspur. Das Experiment zeigte, dass eine bedeutende Quantität Ozon keine leichtere Entzündbarkeit der Mischung hervorrief. Der Widerstand, welcher der Explosion geleistet wird, kann nicht mehr durch die Stabilität des Sauerstoffs erklärt werden, da hier doch genügend Ozon vorhanden ist, um $^2/_3$ des Kohlenoxyds zu verbrennen.

In derselben Weise wurden auch von mir und meinen Schülern trockne Gemische von Kohlenoxyd mit Chloroxyden untersucht. Die Explosion der Chloroxyde, verbunden mit einem Freiwerden von nascirendem Sauerstoff, verursachte nur eine partielle Verbrennung des Kohlenoxyds.

Bei der Betrachtung der Rolle der Feuchtigkeit im Verbrennungsprocesse von Kohlenoxyd müssen wir den Umstand im Auge behalten, dass trocknes Kohlenoxyd und Sauerstoff sich ohne Flamme bei Berührung mit einem rothglühenden Platindrahte verbinden, und dass bei der Explosion von einem Cyangas-Sauerstoff-Gemische sich das zunächst entstehende Kohlenoxyd vollständig mit dem Sauerstoffüberschusse vereinigt, um Kohlensäure zu bilden. Die darauffolgende Reaction aber ist verhältnissmässig langsam. Die einzige Hypothese, welche die Thatsachen genügend erklärt, scheint mir die folgende zu sein:

Aus dem Zusammentreffen der Kohlenoxyd- mit den Sauerstoff-Molekülen in hoch erhitztem Zustande resultiren nicht die stärksten Collisionen bei der Verbindung, denn dann würde die Temperatur des Productes grösser, als seine Dissociationstemperatur sein. Wasserdampf ist jedoch nicht so leicht dissociirbar wie Kohlensäure. Finden heftige Collisionen zwischen Kohlenoxyd- und Wasserdampf-Molekeln statt, so kann ein chemischer Austausch eintreten, da die Bildungswärme der Kohlensäure aus Kohlenoxyd und Wasserdampf klein ist (9200 cal.)

Der freigewordene Wasserstoff kann sich wieder mit Sauerstoff verbinden, da Wasserdampf unter diesen Bedingungen stabil bleibt. Kurz, eine Explosion kann in den trocknen Gasen nicht entstehen, weil die Temperatur einer directen Oxydation zu hoch wäre. In Anwesenheit von Feuchtigkeit aber entsteht die Explosion in Folge der indirecten Oxydation. Diese Theorie könnte a fortiori auch auf die Nichtexplosion von Kohlenoxyd mit ozonosirtem Sauerstoff oder Chlor-

dioxyd übertragen werden, denn es entsteht mehr Hitze bei der Oxydation durch diese Körper, als wenn reiner Sauerstoff angewendet wird.

Bei der Explosion von Cyangas mit Sauerstoff würde die hohe Temperatur, welche an der Vorderseite der Welle entsteht, die directe Verbindung des dort gebildeten Kohlenoxyds mit Sauerstoff verhindern. Hinter diesem Wellentheile würde das Gemisch von Kohlenoxyd und Sauerstoff auf eine Temperatur unter dem Dissociationspunkte sinken, und die Reaction würde beginnen. Ich denke, dass dies in befriedigender Weise die Thatsachen erklärt, warum die Flamme von vollständig verbrennendem Cyangase von geringerer Intensität ist, und warum die Periode, während welcher die Gase ihre Leuchtkraft im hinteren Theile der Welle behalten, eine längere wird. Ich möchte hinzufügen, dass Bunsen, ebenso wie Deville, der Ansicht war, dass das Brennen des Kohlenoxyds durch Dissociation verzögert wird.

Es wurde gezeigt, dass Kohlensäure gebildet wird, wenn ein elektrischer Funken durch die trocknen Gase durchschlägt. Der Funken verursacht auch eine Dissociation der trocknen Kohlensäure. Man kann annehmen, dass die durch die Funkenhitze in Freiheit gesetzten Mengen Kohlenoxyd und Sauerstoff sich theilweise beim Abkühlen wieder verbinden, während der Rest, der sich schnell mit inerten Gasen mischt, dadurch der Wiedervereinigung entzogen wird. Schlägt ein Funken durch ein Kohlenoxyd-Sauerstoff-Gemisch durch, so sind die längs der Funkenspur befindlichen Gase anfangs zu heiss, um sich verbinden zu können, sie erwerben aber diese Fähigkeit in dem Maasse, wie sie sich abkühlen.

In einem Gemische von den drei Gasen ist das Gleichgewicht erreicht, wenn die Geschwindigkeit der Vereinigung der der Dissociation gleich wird.

Die leichte Vereinigung zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff ohne Vermittelung einer Flamme an der Oberfläche eines erhitzten Platindrahtes kann wieder durch die gleiche Hypothese erklärt werden, wenn wir annehmen, dass das Platin als Leiter wirkt, der dem Gasgemische die Wärme entzieht.

Armstrong's[1]) Ansicht besteht darin, dass chemische Umsetzung und Elektrolyse conjugirte äquivalente Begriffe sind, oder, dass eine chemische Einwirkung nichts anderes als eine umgekehrte Elektrolyse ist. Es giebt eigentlich keine einfache Umsetzung zwischen zwei Körpern.

Die Oxydation ist ein indirecter Process, welcher in einer Kette vor sich geht, die aus der oxydablen Substanz, Wasser und Sauerstoff

[1]) Armstrong, Journ. chem. Soc. 83, 1088 [1903].

besteht. So z. B. kann das Brennen von Wasserstoff im Sauerstoffstrom durch folgendes Symbol wiedergegeben werden:

$$\text{(I)} \qquad H_2/OH_2/O_2 = H_2O/H_2O_2.$$

Das gebildete Wasserstoffsuperoxyd wird entweder durch die Hitze zerstört oder wirkt auf weiteren Wasserstoff durch Vermittelung von Wasser ein:

$$\text{(II)} \qquad H_2/OH_2/O_2H_2 = H_2O/H_2O/H_2O.$$

Bei der Verbrennung von Kohlenoxyd nahm Armstrong zunächst folgenden Vorgang an:

$$\text{(III)} \qquad \begin{matrix} CO/OH_2/O \\ CO/OH_2/O \end{matrix} = \begin{matrix} CO_2/H_2O \\ CO_2/H_2O \end{matrix}.$$

Aber in einer späteren Abhandlung spricht er die Vermuthung aus, dass Wasser direct auf Kohlenoxyd reagirt, indem sich Ameisensäure bildet:

$$\text{(IV)} \qquad CO + H_2O = H.COOH.$$

Die Ameisensäure liefert ihrerseits direct oder indirect Kohlensäure und Wasserstoff. Man sieht sofort, dass Armstrong in Gleichung IV die Möglichkeit einer directen Einwirkung von Kohlenoxyd auf Wasserdampf zugiebt. Ich sehe nun nicht ein, warum er nicht zugeben kann, dass Wasserdampf und Kohlenoxyd in der Weise auf einander einwirken können, dass Kohlensäure und Wasserstoff entstehen, was doch die einfachste Erklärung für die Thatsachen wäre.

Was die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff betrifft, so konnte ich nicht nachweisen, dass Wasserdampf irgend einen Einfluss hatte, sobald die Explosion, veranlasst durch einen Funken, eingesetzt hat. Aber Brereton Baker führte den Nachweis, dass die sehr sorgfältig gereinigten und getrockneten Gase bei Berührung mit einem rothglühenden Draht nicht explodiren, wohl aber geht eine allmähliche Verbindung dieser Gase von statten. Wasser ist also nicht das nothwendigste Intermedium, wohl aber, wie Armstrong sich äussert, ist die Anwesenheit »leitenden« oder »unreinen« Wassers nothwendig. Es müsste folglich in seiner angeführten Gleichung noch ein anderer Begriff symbolisirt werden, da er nur ein Molekül reinen Wassers dort annimmt. Diese Thatsache gewinnt an Bedeutung, wenn wir versuchen, Armstrong's Gleichungen auf die in der Explosionswelle stattfindenden Reactionen anzuwenden. Nimmt man aber an, dass etwas »unreines« Wasser nöthig ist, um Wasserstoff zu verbrennen, so kann man der Versuchung nicht widerstehen, zu fragen, warum könnte eigentlich dieselbe Wirkung nicht von »unreinem« Gas hervorgebracht werden? Der im Handel vorkommende »reine« Wasserstoff enthält meist kleine Mengen von Kohlenwasserstoffen, und Kohlenwasserstoffe sind, wie Dr. Bone nachgewiesen hat, leichter

oxydabel als Wasserstoff. Baker wies ferner mit Sicherheit nach, dass reiner Wasserstoff bei einer höheren Temperatur zu verbrennen beginnt, als gewöhnlich vorausgesetzt wird; er hat aber keinen Beweis dafür gegeben, dass Wasser, sei es reines oder unreines, nothwendig ist, um eine Explosion im elektrolytischen Gas hervorzurufen.

Dr. Bone zeigte vor kurzem in einer bedeutenden Reihe von Versuchen, dass bei langsamer Oxydation von Methan und anderen Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff, etwas unter Rothgluth, sich allmählich Wasser und Formaldehyd bilden:

$$CH_4 + O_2 = CH_2O + OH_2.$$

Der so entstandene Formaldehyd kann sich wieder in Kohlenoxyd und Wasserstoff zersetzen oder sich zu Kohlenoxyd und Wasserdampf oxydiren. Nach Bone vertheilt sich der Sauerstoff auf den Wasserstoff und den Rest des Kohlenwasserstoffs; in keinem Stadium der langsamen Oxydation konnte freier Wasserstoff oder freier Kohlenstoff nachgewiesen werden.

Armstrong glaubt, dass Bone's Versuche seine Ansichten nur bestätigen, und dass die Oxydation der Kohlenwasserstoffe als eine Reihe von Hydroxylirungen aufgefasst werden kann, bei welchen der Sauerstoff elektrolytisch durch das leitende Wasser übertragen wird:

$$CH_4/OH_2/O_2 = CH_3.OH/H_2O_2,$$
$$CH_3.OH/OH_2/O_2 = CH_2(OH)_2/H_2O_2,$$
$$CH_2(OH)_2/OH_2/O_2 = CH(OH)_3/H_2O_2 \text{ etc. etc.}$$

Aber Armstrong wendet seine elektrolytische Theorie nicht nur auf Systeme mit mässiger Temperatur an. Er sucht auch, durch dieselbe die Chemie der Explosionswelle bei sehr hohen Temperaturen zu erklären.

Für die Explosion von Cyangas, z. B. mit einem gleichen Volumen von Sauerstoff, stellt Armstrong folgende Symbole auf:

$$C_2N_2/OH_2/O_2 = NCO.CN/H_2O_2,$$
$$NCO.CN + H_2O_2 = NCO.CON + H_2O,$$
$$\begin{array}{c} CO.CO \\ \dot{N}=\dot{N} \end{array} = 2CO + N_2.$$

Bevor ich aber diese Ansichten der Kritik unterwerfe, möchte ich noch über die Natur der Explosionswelle, sowie ihre Fortpflanzungsgeschwindigkeit in verschiedenen Gasen einige Worte sagen.

Die Explosionsgeschwindigkeit in Gasen.

Mein erster Versuch, die Geschwindigkeit zu messen, mit welcher sich eine Explosion in Gasen fortpflanzt, war durch den Wunsch veranlasst, die Theorie der Verbrennung von Kohlenoxyd einer kritischen Prüfung zu unterwerfen — eine Theorie, welche mir als an-

nehmbar erschien. Ich dachte und denke noch, dass, wenn die Verbrennung stattfindet, dank der Wechselwirkung von Kohlenoxyd und Wasserdampfmolekeln, oder, wenn es für den Fortgang der Verbrennung nöthig ist, dass Kohlenoxyd, Wasserdampf und sogar noch Sauerstoff in Berührung kommen, doch immerhin aus dem Gesetz der Massenwirkung der folgende Schluss gezogen werden muss: Es wird, wenn die Quantität des Wasserdampfes über das für die Verbrennung nothwendige Maass wächst, auch die Geschwindigkeit der Umsetzung in demselben Maasse wachsen. Ich konnte diese Voraussetzung experimentell bestätigen, fand aber auch zugleich, dass die Geschwindigkeit einer Explosion von feuchtem Kohlenoxyd und Sauerstoff enorm unterschätzt wurde. Die Explosionsgeschwindigkeit wächst mit dem Hinzufügen von Wasserdampf, bis Letzterer über 5 pCt. der Mischung ausmacht.

Gleichzeitig haben Berthelot und Le Chatelier, unabhängig von einander arbeitend, ebenfalls die Explosionsgeschwindigkeiten in Gasen geprüft. Berthelot machte die bedeutende Entdeckung, dass die Geschwindigkeit der Explosion am Anfang schnell wächst, bis sie ein Maximum erreicht, welches dann constant bleibt, ganz gleichgültig, wie lang die Gassäule auch sei. Die Explosionsgeschwindigkeit stellt demnach eine neue physikalisch-chemische Constante dar, welche eine grosse theoretische und praktische Bedeutung besitzt. Der Name »Onde explosive« wurde von Berthelot auf die Flamme bezogen, die sich durch das explosive Gasgemisch mit der maximalen Geschwindigkeit fortpflanzt.

Berthelot hat alsdann eine bemerkenswerthe Theorie aufgestellt, um die Fortpflanzung der Explosionswelle zu erklären. Er nahm an, dass die Welle sich mit der durchschnittlichen Geschwindigkeit bewegte, welche den während der Explosion gebildeten erhitzten Molekülen zukommt, bevor sie noch Zeit hatten, irgend welche vom chemischen Processe herrührende Hitze zu verlieren. Diese Theorie nimmt an, dass die Explosion sich in Folge des successiven Aufeinanderstossens der Moleküle fortpflanzt, gerade so wie eine Schallwelle sich in der Luft fortpflanzt. Wenn dem so ist, so macht diese Theorie alle anderen Theorien überflüssig, welche zu ihrer Begründung die Juxtaposition von drei oder mehreren Molekülen, um chemische Processe hervorzurufen, annehmen.

Obwohl ich nicht mit der Berthelot'schen Methode, die theoretische Geschwindigkeit der Explosionswelle zu messen, einverstanden bin, so denke ich doch, dass er das Problem in der Hauptsache richtig erfasst hat.

Ich modificirte seine Formel, indem ich die Thatsache in Rechnung zog, dass die Welle nicht nur durch die verbrannten, sondern

auch durch die unverbrannten Moleküle (mit welchem die ersteren Geschwindigkeiten austauschen) bewegt wird, und dass in Folge der Zusammenstösse die Hälfte der unverbrannten Molekeln erhitzt wird, bevor sie verbrennen.

Ich berechnete alsdann, mit welcher Geschwindigkeit eine Schallwelle sich durch ein derart erhitztes Gasgemisch fortpflanzen würde, und fand eine sehr nahe Uebereinstimmung zwischen den so berechneten Geschwindigkeiten und den Explosionsgeschwindigkeiten, die vermittelst eines Chronographen in einer langen Röhre gemessen werden können.

Ich untersuchte ganz besonders den »dämpfenden« Einfluss von inerten Gasen auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Welle und fand, dass die verzögernde Wirkung im directen Verhältniss zum Volumen und zur Dichte des hinzugefügten inerten Gases steht.

Elektrolytisches Gas mit einem Ueberschuss I. von Sauerstoff und II. von Stickstoff.

I.	Mischung. . .	H_2+O	H_2+O+O	H_2+O+O_3	H_2+O+O_5	H_2+O+O_7
	Geschwindigkeit	2821	2328	1927	1707	1281
II.	Mischung. . .	H_2+O	H_2+O+N	H_2+O+N_3	H_2+O+N_5	H_2+O+N_7
	Geschwindigkeit	2821	2426	2055	1822	—.

Man kann also rückwärtsschliessen: Wenn ein hinzugefügtes Gas die Welle um einen Betrag, der direct proportional ist dem Volumen und der Gasdichte, verzögert, so ist ein solches Gas inert, insofern es die primäre Fortpflanzung am Vordertheil der Welle betrifft. Wird das Gas später als chemisch verändert vorgefunden, so ist anzunehmen, dass diese Veränderung in Folge einer secundären Reaction, die im hinteren Wellentheile stattgefunden hat, vor sich ging.

Dieses wird durch die Zahlen illustrirt, welche für die Explosionsgeschwindigkeiten eines Gemisches von Cyangas und Sauerstoff — rein oder verdünnt mit einem anderen Gase — gefunden wurden:

Gemisch . . .	$C_2N_2+O_2$	$C_2N_2+2O_2$	$C_2N_2+3O_2$
Geschwindigkeit	2728	2321	2110
Gemisch . . .	—	$C_2N_2+O_2+N_2$	$C_2N_2+O_2+2N_2$
Geschwindigkeit	—	2398	2165

Cyangas, mit einem gleichen Volumen von Sauerstoff vermischt, wird zu Kohlenoxyd und Stickstoff verbrannt. Die Geschwindigkeit der Flammenausbreitung ist in diesem Falle viel grösser, als wenn zwei Volumina Sauerstoff in Anwendung kommen, und die Endproducte sind Kohlensäure und Stickstoff. Diese Thatsache ist an und für sich ein Argument zu Gunsten der Ansicht, dass der Kohlenstoff

im Vordertheile der Welle direct zu Kohlenoxyd verbrennt. Aber eine viel auffallendere Bestätigung dieses Punktes wird erhalten beim Vergleich der Explosionsgeschwindigkeiten in Gasgemischen, die 1. genügend Sauerstoff enthalten, um den Kohlenstoff direct zu Kohlensäure zu verbrennen, und 2. wenn der überflüssige (über den für die Oxydation zu Kohlenoxyd nöthigen) Sauerstoff durch einen entsprechenden Theil Stickstoff ersetzt wird.

Elektrolytischem Gase beigemengter Sauerstoff hindert die Explosion mehr als Stickstoff. In genau derselben Weise hindert der zu einer Mischung von gleichen Volumina Cyangas und Sauerstoff hinzugefügte Sauerstoff die Explosion mehr als ein entsprechendes Volumen Stickstoff dies thun würde. Wir ziehen also den Schluss, dass der einer Mischung von der Formel $C_2N_2 + O_2$ hinzugefügte Sauerstoff ebenso inert bleibt (insofern er die Wellenfortpflanzung betrifft) wie Sauerstoff, der zu einer Mischung von der Formel $2H_2 + O_2$ hinzugefügt wird. Dieselben Erscheinungen treten bei der Explosion von Sumpfgas, Aethylen, Acetylen auf.

Der Ersatz desjenigen Theiles Sauerstoff, welcher nothwendig ist, um den im Gemische enthaltenen Kohlenstoff von der Kohlenoxydstufe auf die Kohlensäurestufe zu bringen, durch Stickstoff steigert die Explosionsgeschwindigkeit. Diese Thatsachen stehen folglich nur mit der Ansicht im Einklang, dass der Kohlenstoff direct zu Kohlenoxyd verbrannt wird und die Bildung der Kohlensäure erst nachträglich erfolgt.

Ich möchte hier nicht versuchen, alle die Einwände zu discutiren, welche gegen meine Schallwellen-Formel für die Explosionswelle erhoben werden können. Ich glaube nicht, dass diese Formel exact sein kann; denn sie setzt die Kenntniss der specifischen Wärmen von Gasen bei sehr hohen Temperaturen voraus und nimmt ferner an, dass die Reaction vollständig im Momente des Wellendurchganges ist. Möglich, ist es, dass die Fehler sich gegenseitig aufheben; jedenfalls hat diese Formel Resultate vorausgesagt, die später als sehr nahe der Wirklichkeit befunden wurden. Ein Vergleich der folgenden Geschwindigkeiten in Metern pro Secunde — berechnet und gefunden — für sehr verschiedene Gasgemische bestätigt diese Behauptung, wie aus der Tabelle ersichtlich ist:

Gemisch	Berechnet	Gefunden
$8H_2 + O_2$	3554	3535
$H_2 + 3O_2$	1740	1712
$2H_2 + Cl_2$	1832	1849
$C_2N_2 + O_2$	2725	2728
$C_2N_2 + O_2 + 2N_2$	2166	2163
$C_2H_4 + 2O_2 + 8N_2$	1727	1734

Bei der Berechnung der obigen Grössen für Wasserstoff- und Sauerstoff-Gemische wurde der Zerfall des Sauerstoffmoleküls in Betracht gezogen. Wäre die Veränderung nur durch einfache Collision der Moleküle verursacht, so müssten wir voraussetzen, dass bei der Explosion von elektrolytischem Gas ein Sauerstoffatom frei wird:

$$H_2 + O_2 = H_2O + O.$$

Die Welle wird also in diesem Falle bewegt theils durch das verbrannte Gas (Wasser), theils durch das halbverbrannte Gas (Wasserdampf, Wasserstoff und atomistischer Sauerstoff). Die mittlere Dichtigkeit dieses Gasgemisches würde sich auf 7 belaufen, bezogen auf Wasserstoff.

Nun wäre es fast unverständlich, wie die Explosionsgeschwindigkeiten von solchen verschiedenartigen Gasen durch eine und dieselbe Formel bestimmt werden könnten, wenn nicht die Art der Wellenfortpflanzung in allen Fällen gleichartig wäre. Es ist unbegreiflich, wie dieses zutreffen könnte, wenn wir mit Armstrong voraussetzen würden, dass in jedem einzelnen Falle eine Reihe von gleichartigen Zwischenproducten (»compatible compounds«) gebildet werden, die sich wieder zersetzen.

Der Umstand ferner, dass schwere inerte Gase die Explosionswelle in derselben Weise dämpfen, wie sie es bei der Schallwelle thun, erscheint mir als ein wichtiger Beweis für die Thatsache, dass die Explosionswelle und Schallwelle in derselben Weise sich fortpflanzen.

Die Schallwellenformel findet keine Anwendung in dem Falle, wenn der chemische Umsatz ein indirecter ist, wie es bei der Explosion von feuchtem Kohlenoxyd in Sauerstoff zutrifft.

In den anderen Fällen, in welchen die Schallwellenformel eine Anwendung finden kann, so z. B. im Falle eines Gemisches von Wasserstoff und Sauerstoff, Wasserstoff und Chlor, Cyangas und Sauerstoff etc., genügt der Zusatz von 2 pCt. Wasserdampf, um die Explosionsgeschwindigkeit bedeutend herunterzudrücken.

Photographische Analyse der Explosionsflammen.

Die Untersuchungen Le Chatelier's über die Anfangsphase der Explosion erschienen kurz nach der Berthelot'schen Entdeckung der Detonationswelle in Gasgemischen. Die Methode, welche Le Chatelier am geeignetsten fand, um die Fortpflanzung der Flamme zu fixiren, war eine photographische; die Bewegungen längs der Röhre wurden auf einem empfindlichen, sich horizontal bewegenden Papier aufgenommen. Nachdem es Le Chatelier nicht gelungen war, irgendwelche photographische Abbildungen der Kohlenoxyd-Sauerstoff-Flamme zu fassen, brachte er eine Mischung von Schwefel-

kohlenstoff mit Sauerstoff oder mit Stickoxyd zur Anwendung, da diese Mischungen hoch active Flammen geben.

Werden die Gase am offenen Ende einer langen Röhre angezündet, so dehnt sich die Flamme längs der Röhre auf eine gewisse Entfernung aus mit einer gleichmässigen langsamen Geschwindigkeit, welche Mallard und Le Chatelier als die richtige Geschwindigkeit, hervorgebracht durch Leitung, betrachten. Im Falle einer Mischung von Stickoxyd und Schwefelkohlenstoff bemerkt man, dass die erwähnte erste gleichmässige Bewegung durch eine Reihe von Schwingungen der Flamme ersetzt wird, welche manchmal eine immer grössere Amplitude bekommen, um nachher wieder langsam zu verschwinden, manchmal aber zu einer Detonationswelle Anlass geben. Im Falle einer Mischung von Schwefelkohlenstoff mit Sauerstoff erscheint die vorläufige gleichmässige Bewegungsperiode viel kürzer und wird sofort durch eine Detonationswelle ersetzt. Diese beiden Mischungen können als Prototype betrachtet werden. Die Erscheinungen in einer Schwefelkohlenstoff-Sauerstoff-Mischung sind für alle Sauerstoff-Mischungen typisch, die Erscheinungen in einer Schwefelkohlenstoff-Stickoxyd-Mischung sind typisch für Luftmischungen im allgemeinen.

Oettingen und Gernet[1]) unternahmen es, die Richtigkeit des Bunsen'schen Princips der partiellen successiven Explosionen nachzuweisen. Dank einer sehr geistreichen Anordnung gelang es ihnen, einen Funken durch ein Eudiometer durchschlagen zu lassen und zwar im Augenblicke, wenn die Abbildung der Röhre vermittelst eines rotirenden Spiegels in eine Camera reflectirt wurde, sodass das Licht der Flamme, sowie ihre Bewegungen, auf der photographischen Platte aufgenommen werden konnten. Aber trotzdem die von elektrolytischem Gas herrührende Flamme intensiv hell erschien, zeigte ihr Spectrum nur die Natrium- und Calcium-Linien, und selbst die empfindlichsten photographischen Platten zeigten »kaum eine Spur des Processes«. Nachdem der Versuch so fehlgeschlagen war, führten sie in die Röhre fein vertheilte Salze ein und fanden, dass die glänzendsten Abbildungen durch Kupferchlorür geliefert werden.

Die Abbildungen zeigen den Durchgang der Wellen, nach hinten und vorne scharf von den Enden der Röhre reflectirt und allmählich an Intensität und Geschwindigkeit abnehmend. Diese sichtbaren Wellen sind nach Oettingen nicht das Bild des Verbrennungsprocesses selbst, sondern sind Compressionswellen, welche sich durch die Verbrennungsproducte bewegen, nachdem sich die Explosion vollzogen hat. Die kleinen Metallpartikel, welche im erhitzten Dampf

[1]) Ann. d. Phys. u. Chem. 33, 586 [1888].

suspendirt sind, glühen in Folge der auf sie durch den heisseren, aber unsichtbaren Theil des Dampfes übertragenen Hitze.

Die Explosion selbst, sagt er, ist völlig unsichtbar. Zunächst möchte ich die Reproduction des von ihm erhaltenen Bildes auf die Wand werfen. Dieses wird, wenn man elektrolytisches Gas in der Mitte einer 400 mm langen Eudiometerröhre erhitzt, erzeugt. Das Bild des Funkens ist in Folge der Reflexion von den beiden Eudiometerenden in eine verticale Linie ausgezogen. Man sieht eine Zeit lang nichts anderes an der Platte ausser einer dünnen, wellenförmigen Linie, welche nach Oettingen von den durch den Funken zur Gluth erhitzten Metallpartikeln herrührt. Nach Verlauf von $^1/_{1000}$ Sekunde geräth dann der Röhreninhalt ins Leuchten, und man wird einer Welle gewahr, vom oberen Ende der Röhre ausgehend, die ganze Gasmasse durchschneidend bis zum unteren Ende, wo sie reflectirt wird und so fort, hin und zurück, ungefähr vier Schwingungen vollziehend, bis sie wieder erlischt. Die Photographie giebt sehr schön den Durchgang der Compressionswellen durch erhitzte Gase wieder: ich kann aber in dieser Photographie keinen Beweis für die Oettingen'schen Schlüsse erblicken, nämlich dass die richtige Detonationswelle vom Funken ausgeht und ihre Compressionswelle einige Male die Röhre durchschritten hat, bevor sie durch die glühenden Salztheile sichtbar gemacht wurde.

Die nächstfolgende Photographie reproducirt den Fall, wenn die Gase an einem Punkte erhitzt wurden, welcher sich in der Entfernung gleich $^1/_4$ der Röhrenlänge von einem der Röhrenenden befindet. In diesem Falle bemerkt man eine Verschiebung der wellenförmigen Linie, welche den Funken mit dem leuchtenden Theile verbindet. Dies ist aber kaum genügend, um den Schluss zu rechtfertigen, dass die sichtbare Welle nichts anderes als der Rest einer Detonationswelle sei, welche, vom Funken beginnend, sich nach oben bewegte, und unten und dann oben reflectirt wurde. Ich möchte den directen Beweis liefern, dass die Interpretation dieser Photographien, wie sie von Oettingen vorgeschlagen wird, irrthümlich ist. Die Flamme beginnt ihre Bewegung thatsächlich langsam, ihre Geschwindigkeit wird aber merkwürdig beeinflusst, nachdem sie von einem Röhrenende reflectirt wurde.

Es ist vollständig richtig, dass die durch elektrolytisches Gas erzeugte Flamme am Anfang eine sehr schwache Leuchtkraft besitzt, das hält aber nur an, solange sich die Flamme langsam bewegt.

Ausser diesen primären Wellen giebt es noch andere, auf welche Oettingen und Gernet die besondere Aufmerksamkeit lenken; das sind »secundäre Wellen«, welche fast parallel den primären verlaufen.

Die bereits erwähnte Photographie zeigt sehr klar die nahe zu einander verlaufenden Wellen, welche alle parallel der Hauptwelle sich erstrecken. Andere Abbildungen zeigen ungefähr dieselbe Erscheinung von schwächeren Wellen, die fast parallel zu einander verlaufen und manchmal mit den primären Wellen collidiren. Oettingen und Gernet behaupten, dass sie keinen anderen Grund für diese, in kurzen Intervallen auftretenden Wellen finden können, als das Stattfinden von successiven Explosionen, die an den Elektroden beginnen, genau so wie sich Bunsen dieses vorstellte. Die Beweisführung für diese Behauptung erscheint mir ausserordentlich mangelhaft. Meine eigenen Photographien zeigen, wie complicirt der Verlauf der Reflectionen ist, wenn Gase in einer kurzen Röhre zur Explosion gebracht werden, und wie ausserordentlich leicht »annähernd parallele Wellen« entstehen bei der einfachen Entzündung der Gase. In den vielen Photographien, die von mir und meinen Mitarbeitern aufgenommen wurden, konnten wir kein Anzeichen dafür finden, dass noch eine zweite Flamme in der Funkenregion auftritt.

1895 begann ich[1]) eine photographische Analyse der Flamme, welche bei der Explosion einer Cyangas-Sauerstoff-Mischung entsteht, und fand hierbei, dass die Flamme sehr scharf auf Eastman's Films photographirt werden konnte ohne Zusatz irgendwelcher Metallsalze, und dass die dünnen Films ohne Schaden auf einem Rade sehr schnell kreiseln können.

Die Camera, sowie das herumgespannte Film, waren derart angeordnet, dass das Bild auf das Film geworfen wurde, während sich dasselbe vertical nach unten bewegte; die Explosionsröhre war horizontal befestigt; die Photographie zeigte darum eine schiefe Lichtlinie, welche als Richtung der Resultante der horizontalen Bewegung des Flammenbildes und der verticalen Bewegung des Films aufgefasst werden muss.

Stellt man die Explosionsröhre in solcher Entfernung von der Camera ein, dass die Länge des Bildes $^1/_{30}$ der Röhrenlänge ausmacht, so entspricht die Flammengeschwindigkeit von 3000 m pro Secunde einer horizontalen Geschwindigkeit des Bildes von 100 m pro Secunde. Macht das Filmrad 25 Rotationen pro Secunde, so bewegt sich das Film mit einer verticalen Geschwindigkeit von 25 m pro Secunde, wenn die Peripherie des Rades 1 m beträgt.

Die Linie, welche das Bild auf der Platte beschrieb, bildete dann mit den Horizontalen einen Winkel, dessen Tangente einem Viertel gleich war (fast 14°); wird das Rad mit einer zweifachen Geschwindigkeit bewegt (50 m pro Secunde), so entsteht ein Winkel von nahezu 27°; für die meisten Experimente wurde eine Rotationsgeschwindigkeit

[1]) Dixon, Phil. Trans. A. 200, 315.

gebraucht, welche zwischen den beiden angegebenen Grenzen lag, obwohl das Rad auch 80 oder 100 Rotationen pro Secunde machen konnte. Die genaue Rotationsgeschwindigkeit des Rades wurde durch eine Stimmgabel bestimmt und diese Bestimmung zeigte, dass die einzelnen Rotationen immer mit einer ziemlich gleichmässigen Geschwindigkeit vor sich gingen, sodass die Geschwindigkeit des Films als völlig gleichmässig angesehen werden kann, besonders für diese kleine Strecke, die für die Photographie in Betracht kommt.

Dünne schwarze Papierstreifen befanden sich an verschiedenen Stellen der Explosionsröhre. Diese Streifen erscheinen als schwarze verticale Banden auf der Photographie und erweisen sich als sehr nützlich bei der Messung der Winkel, welche von den Detonationswellen oder reflectirten Wellen gebildet werden.

Was beim Ansehen der Photographien zunächst in die Augen springt, ist 1. die Schärfe, mit welcher das Leuchten auftritt und 2. die Gleichmässigkeit der Detonationswelle. Es liegen keine Anzeichen für die stufenweise Erhitzung der Gase vor. Im Gegentheil scheint die Temperatur ganz spontan auf ihr Maximum anzusteigen. Diese Erscheinung stimmt völlig überein mit den von Berthelot und mir veröffentlichten Ansichten über die Natur der Detonationswelle, welche, wie wir annehmen, durch den Stoss der Moleküle selbst sich fortbewegt; die Moleküle aber bewegen sich mit einer Geschwindigkeit, die der ganzen chemisch entstandenen Wärme entspricht. Aber diese Schärfe des Aufleuchtens am Beginn des Processes scheint nicht ganz mit der Armstrong'schen Theorie vereinbar zu sein. Würde die Oxydation von Cyangas eine stufenweise sein, so dürfte man auf der Abbildung das Auftreten eines allmählich sich stärker entwickelnden Lichteffectes erwarten. Man bemerkt aber nichts von einer derartigen Erscheinung.

Das Staub, sowie Glaspartikel enthaltende Gas, welches durch die Detonationswelle entzündet wird, behält seine Leuchtkraft auch eine Zeit lang nach dem Durchgang der Welle. Wie vorauszusehen war, hinterlässt das zu Kohlensäure oxydirte Cyangas eine längere Lichtspur, als wenn es nur bis zum Kohlenoxyd verbrannt wird; die längsten Spuren hinterliessen aber die Mischungen, welche den Formeln $C_2N_2 + 2O_2$ und $CS_2 + 3O_2$ entsprachen. Viele der Photographien[1]) zeigen sehr deutlich die Bewegungen der Gase en masse, wie sie die Detonationswelle heraufsteigen, zur Ruhe kommen und dann zurückschwingen. Figur 1 (aufgenommen von einer sehr langen Röhre) zeigt die Bewegungen des Gases unbehindert durch irgendwelche reflectirte Wellen. Diese Bewegungen sind denen analog, die durch einen in der Luft hin und her schwingenden Körper erzeugt werden.

---

[1]) Vergl. die Tafeln zwischen S. 2446 und 2447.

Die weiteren Photographien zeigen die Reflexion der Explosionswelle vom geschlossenen Ende der Röhre. Die Welle selbst, erzeugt in einem Gemische von Cyangas und 2 Volumen Sauerstoff, erstreckt sich von rechts nach links (an den Photographien unten). In Fig. 2 stösst die Welle an das Ende der Röhre (es wurde ein Metallstopfen verwendet) und eine reflectirte Welle wird zurückgeworfen. Die dunkle Marke befand sich 35 cm vom Stopfen entfernt. Fig. 3 zeigt die reflectirte Welle zwischen den Punkten, die 35 cm und 70 cm vom Röhrenende entfernt sind.

Die Geschwindigkeit der Schallwelle in der Flamme von explodirten Gasen.

Die Geschwindigkeiten dieser reflectirten Wellen, welche leicht gemessen werden können, liefern einen Anhaltspunkt für die Temperaturbestimmung der Gase, durch welche sich die Wellen fortpflanzen — vorausgesetzt, dass sie sich wie Schallwellen bewegen. Nun ist die Geschwindigkeit der Reflexionswellen in Cyangas, welches mit seinem eigenen Volumen Sauerstoff zur Explosion gebracht wird, gleich 1230 m pro Secunde. Gesetzt, die specifische Wärme bleibt beim Ansteigen der Temperatur unverändert, so ist die Temperatur des Gases, in welchem die Reflexionswelle gemessen wird, gegeben durch die Formel:

$$T = \left\{ \left(\frac{v\sqrt{\frac{d_1}{d_2}}}{333} \right)^2 - 1 \right\} 273 = 3330^0.$$

In dieser Formel bedeutet v die Schallgeschwindigkeit; d_1, d_2 die respectiven Dichten des Gases und der Luft unter denselben Bedingungen.

Aus der Geschwindigkeit einer reflectirten Welle in einem Gemisch von Cyangas und 2 Volumen Sauerstoff wurde eine Temperatur von 4200^0 berechnet.

Das Interesse, welches mit der Bestimmung der Temperaturen bei Gasexplosionen verbunden ist, veranlasste mich, die Messung der Geschwindigkeit einer richtigen Schallwelle zu versuchen, welche in Gasen durch die Detonationswelle erzeugt wird.

Bei meinen ersten Experimenten wurde eine gläserne Explosionsröhre benutzt, welche in einen Stahleinsatz passte. Der Stahleinsatz war mit einem weitdurchbohrten Hahn versehen und einem kleineren Nebenhahn; dieser Apparat wurde vermittelst einer Röhre mit einer Stahlbombe verbunden, in welcher sich eine kleine Ladung von Knallquecksilber befand und erhitzt werden konnte. Die Bombe, sowie die

Verbindungsröhre waren mit Luft, und die gläserne Explosionsröhre mit einer Mischung von Cyangas und mit 2 Volumen Sauerstoff, gefüllt.

Die Länge der Röhre war derart gewählt, dass die Schallwelle, welche in der Bombe durch die Detonation des Knallquecksilbers erzeugt wurde, sich durch die Luft und die Cyangasmischung so bewegen konnte, dass sie die in entgegengesetzter Richtung sich bewegende Detonationswelle noch traf, bevor letztere das Ende der Glasröhre erreichte. Die Detonationswelle wurde dann im Momente ihres Zusammentreffens mit der Schallwelle photographirt. (Fig. 4).

Das Experiment wurde alsdann dahin abgeändert, dass zwischen der Luft und dem explosiven Gemisch eine dünne Eisenmembran eingeschoben wurde. Der Stoss, welcher durch das knallsaure Salz erzeugt wurde, wurde durch die Luft der elastischen Membran übermittelt; auf diese Weise entstand in der explosiven Mischung eine Welle von kleiner Verschiebung.

Diese Welle war von geringer Wirkung auf die Gasbewegungen in der Detonationswelle, aber ihr Durchgang durch das leuchtende Gas war klar zu sehen. Die Gase wurden angezündet in der vorher erwähnten Weise; die Längen der Röhren wurden derart gewählt, dass die erste Schallwelle die Detonationswelle ungefähr in einer Entfernung von 1 m (von der Membran gerechnet) treffen sollte. Einige dieser Schallwellen (erzeugt durch das Echo in der Bombe) sind auf der Figur 5 zu sehen; sie durchkreuzen die Flamme, welche durch die Explosion von Cyangas und dem gleichen Volumen Sauerstoff erzeugt wurde. Diese Schallwellen zeigen scheinbar einen Zuwachs der Geschwindigkeit, welcher durch die Bewegungen des zu durchschreitenden Gases verursacht wird.

Es ist nicht leicht, die Winkel dieser schwach markirten Schallwellen zu messen, aber drei Abbildungen ergaben als den mittleren Werth von verschiedenen unabhängigen Messungen, vorgenommen an jeder einzelnen Photographie, die Zahl 1250 m pro Secunde für die Geschwindigkeit der Schallwelle im stationären Gase. Diese Geschwindigkeit entspricht einer Temperatur von 3460° — eine Zahl, welche ziemlich genaue Uebereinstimmung mit der aus den Reflexionswellen berechneten zeigt, nämlich mit der Zahl 3330°. Diese Uebereinstimmung beweist, dass die Reflexionswellen sich wirklich mit einer Geschwindigkeit bewegen, welche annähernd der Schallgeschwindigkeit gleich ist.

Der wichtigste Punkt, welcher im Zusammenhang mit diesen Messungen hervorgehoben zu werden verdient, ist die Thatsache, dass die gefundenen Temperaturen von derselben Ordnung sind, wie diejenigen, welche Bunsen, Berthelot und Le Chatelier fanden.

Aber aus den Photographien ist klar zu ersehen, dass diese Schallwellen sich im bereits verbrannten Gase bewegen, welches viel weniger leuchtend und folglich von niedrigerer Temperatur ist, als die Explosionswelle selbst. Die »effectiven« Drucke, welche von Bunsen und den französischen Chemikern gemessen wurden, sind nur die im verbrannten Gase sich eine Zeit lang haltenden Drucke: sie sind keineswegs die augenblicklichen Drucke der Explosionswelle.

Ueber die Entstehung einer Explosionswelle.

Die Photographien, welche von der ganzen Flamme genommen wurden, zeigen, dass die Flamme langsam beginnt, sich sozusagen zunächst sammelt, und dann die Explosionswelle einsetzen lässt; Letztere verbreitet sich dann mit einer vollständig gleichmässigen Geschwindigkeit und Intensität. Die Explosionswelle setzt plötzlich ein, indem sie eine Welle zurückschleudert, die ich als »Retonationswelle« bezeichne, und indem sie am Ausgangspunkt einen dunklen, von abgekühltem Gas ausgefüllten Raum hinterlässt.

Wenn aber, wie es gewöhnlich der Fall ist, die Gase mit Hülfe von Drähten erhitzt werden, die in der Röhre, einige Centimeter vom Ende entfernt, eingeschmolzen sind, so sendet die Flamme, welche sich zum nächstliegenden Ende bewegt, eine reflectirte Welle zurück, die sich durch das angezündete Gas schneller bewegt als die ursprüngliche Welle. Diese zweite zurückgestrahlte Welle kann die primäre Flamme einholen, und ihre Bewegung und Intensität modificiren (Fig. 6). Die Entflammungs-Geschwindigkeit, sowie die Schnelligkeit, mit welcher die Explosionswelle veranlasst wird, hängen wesentlich von der Lage des Entzündungspunktes ab, nämlich von der Möglichkeit, dass eines der Röhrenenden eine zurückschleudernde Wirkung auf die Welle ausübt.

Wird das Gas am Röhrenende selbst erhitzt, so bewegt sich die Flamme viel langsamer.

Das ist ein Punkt, welcher, wie ich glaube, von allen denen, die sich mit Gas-Maschinen befassen, im Auge behalten werden muss.

Wird nun ein in einer Röhre befindliches explosives Gemisch durch einen Funken erhitzt, so muss das plötzlich entzündete Gas sich ausdehnen und demnach eine Compressionswelle nach beiden Richtungen erzeugen. Diese Welle bewegt sich mit der Schallgeschwindigkeit im unverbrannten Gase und wird vom Ende der Röhre zurückgestrahlt. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flamme, vom Entzündungspunkt ausgehend, gerechnet, ist in vielen Gasgemischen kleiner als die Schallgeschwindigkeit im unverbrannten Gase, aber die Geschwindigkeiten der Flammen nehmen in manchen Gasen viel

schneller zu als in anderen. Wenn die Röhre lang ist, so holt die Flamme die Schallwelle nach einer mehr oder weniger langen Zeit ein, je nach der Natur des Gemisches. Ist aber die Röhre kurz, so kann die Schallwelle das Ende der Röhre erreichen, von ihm als reflectirte Welle zurückgeworfen werden und die Flamme noch auf ihrem Hinwege treffen. Das scheint der Ursprung der Rückwelle zu sein, welche die primäre Flamme kreuzt und behindert.

Die Figur 7a zeigt eine Skizze der Flammenbewegungen, wie sie in Fig. 7 wiedergegeben sind.

Die Flamme beginnt im Centrum, bewegt sich nach rechts und nach links und beschreibt so eine Curve. Würde eine Schallwelle zu derselben Zeit im unverbrannten Gase entstehen, so würde sie die beiden Enden der Röhre erreichen und, noch bevor sie die Flamme trifft, zurückgeworfen werden.

Construirt man die Figur auf Grund der annähernd bekannten Geschwindigkeiten des Films und der Flamme, so sieht man, dass die Flamme von der Schallwelle auf jeder Seite getroffen wird, und zwar an denjenigen Stellen, wo die Flammenbewegung verzögert und die »Rückwelle« sichtbar wird — natürlich in den Grenzen der experimentellen Fehler.

Die weiteren Photographien zeigen den grossen Einfluss, welchen die Schallwellen auf die Flamme ausüben. Ist die Röhre von solcher Länge, dass die Schallwelle von der Flamme eingeholt wird, bevor Erstere das Ende der Röhre erreicht, so hört die gegenseitige Interferenz auf. Der einfachste Fall ist der, wenn die Detonations- und Retonations-Welle zusammenfallen.

Die Retonationswelle erreicht ihre grösste Geschwindigkeit und Leuchtkraft, wenn sie am geschlossenen Ende der Röhre entwickelt wird, d. h. wenn das Gas in einer solchen Entfernung vom geschlossenen Ende erhitzt wird, dass die Explosion, allmählich an Intensität zunehmend, gerade den Detonationspunkt erreicht, wenn sie an dem Stopfen angelangt ist. Unter diesen Bedingungen scheint die reflectirte Welle über der Retonationswelle gelagert zu sein, und das Resultat stellt eine Welle vor, welche von einer wahren Detonationswelle nicht zu unterscheiden ist. Fig. 8 zeigt die Retonationswelle, entwickelt am geschlossenen Ende der Röhre in einer Mischung $C_2N_2 + 2\,O_2$.

Fig. 9 zeigt dasselbe Gemisch, in einer kürzeren Röhre entzündet. Hier erreicht die Schallwelle das entferntere Ende der Röhre und wird an der vorwärts schreitenden Flamme zurückgeworfen; Letztere wird durch diesen Umstand behindert und modificirt. Die letzte Photographie (Fig. 10) zeigt dasselbe Gemisch, im Mittelpunkte einer kurzen Röhre entzündet. Reflectirte Wellen kehren hier von beiden Röhren-Enden zurück, und man kann in den Gasen ihre Bewegungen

nach vorwärts und rückwärts verfolgen. Diese Photographien zeigen auch, wie irrthümlich Oettingen seine Photographien interpretirte. Die wahre Explosion ist nicht unsichtbar, die Flamme kann in ihrem ganzen Verlauf photographirt werden.

Aber in den Anfangsstadien bewegt sich die Flamme langsam und ist von kleiner Intensität. Sie wird erst zu einer glänzenden, nachdem die Explosionswelle eingesetzt hat, oder wenn eine Retonation oder eine mächtige, reflectirte Welle die brennenden Gase durchschreitet.

Die Verbrennung geht im Anfangsstadium langsam von statten; von den vielen vorkommenden molekularen Collisionen sind nur wenige chemisch fruchtbar: in der Detonationswelle dagegen entwickelt sich die Verbrennung mit intensiver Schnelligkeit, die Mehrzahl der Collisionen ist chemisch fruchtbar.

Man kann die Explosionswelle auf eine im Anfangsstadium befindliche Flamme stossen lassen. Man kann die Welle dann durch bereits brennende Gase durchgehen sehen ohne irgendwelche merkbare Veränderung ihrer Geschwindigkeit oder Intensität. Es folgt also mit völliger Sicherheit aus dieser Thatsache, und ebenso aus dem Studium der reflectirten Wellen, dass die Verbrennung nicht vollständig sein kann, obwohl die Flamme die Gase gänzlich durchfahren hat, wenn solche intensiven Wellen die Gase noch durchkreuzen können.

Die Ausbreitung der Flamme ist nicht synchron mit der Erreichung der maximalen Temperatur oder mit der vollständigen Verbrennung.

Die Reflexion der Schallwellen in den brennenden Gasen veranlasst die Entstehung vieler, fast paralleler, »secundärer« Wellen. Ihre Quelle kann leicht auf der Photographie verfolgt werden. Es liegt keine Nothwendigkeit vor, Bunsen's »successive partielle Explosionen« anzunehmen, um eine Erklärung für ihre Entstehung zu finden.

Meine Herren! Ich bin an den Schluss meines Vortrages angelangt; leider kann ich mich nicht der Thatsache verschliessen, dass meine Vorlesung an Klarheit und Vollständigkeit gar manches zu wünschen übrig lässt im Vergleich mit dem, was Sie vielleicht erwarteten. Der Gegenstand ist aber wirklich zu weit und kann nur durch eines Meisters Hand erschöpfend bearbeitet werden. Wir haben kaum den Saum des Schleiers zu lüften versucht, der das Mysterium noch umhüllt.



Fig. 1.



Fig. 2.

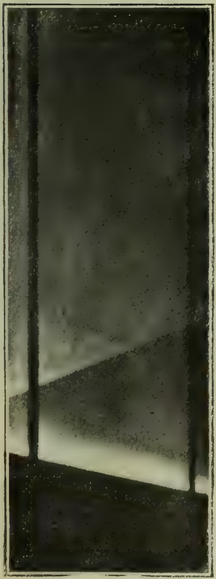


Fig. 3.

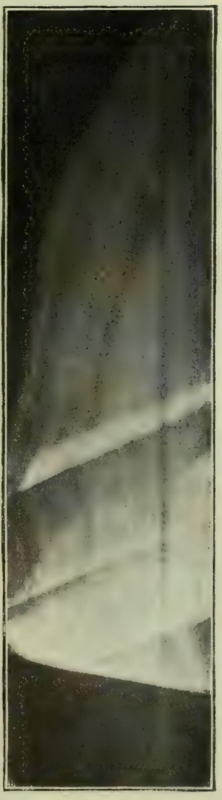


Fig. 4.

Beilage zum Vortrage von H. B. Dixon.



Fig. 5.

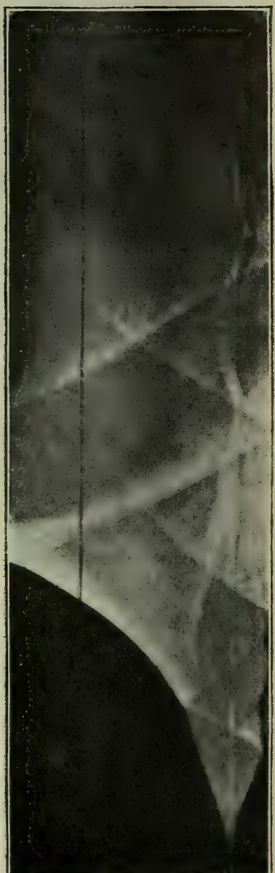


Fig. 6.

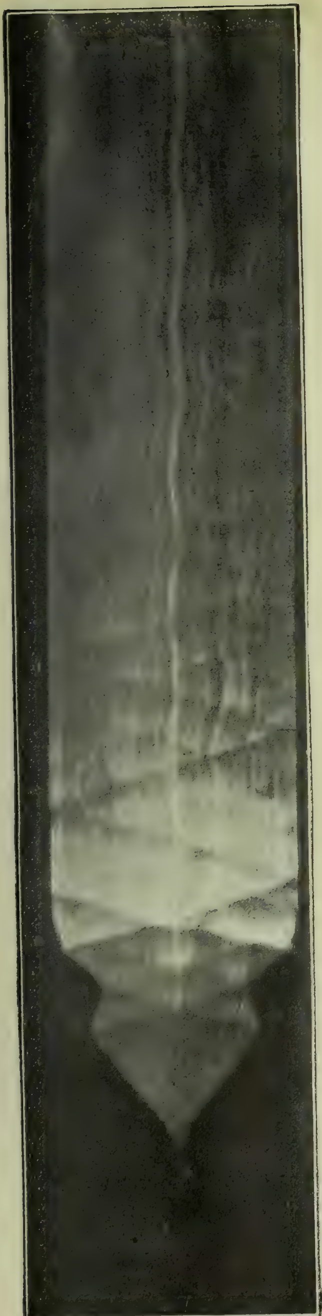


Fig. 7.

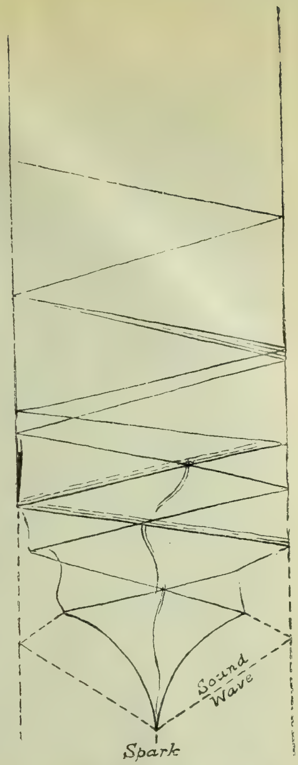


Fig. 7 a.

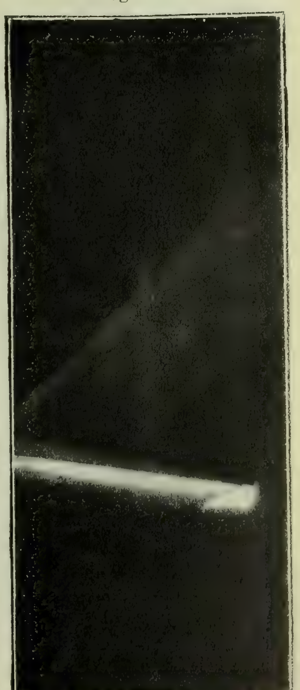


Fig. 8.

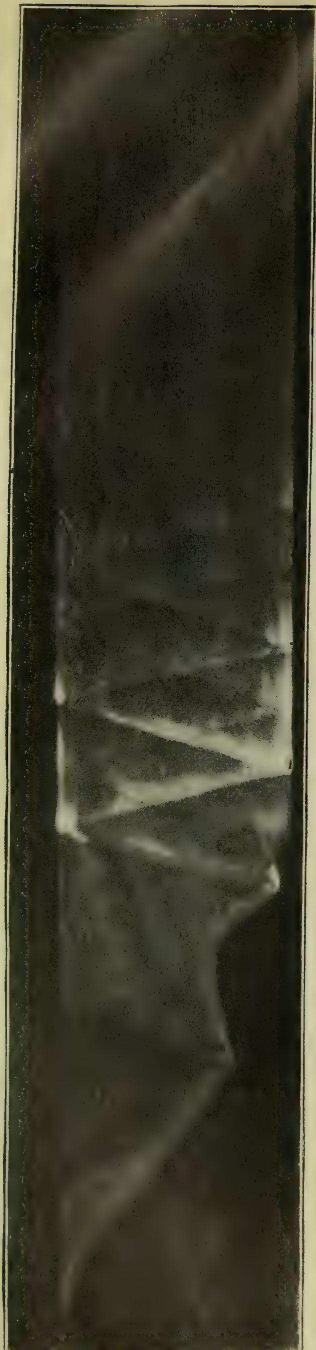


Fig. 9.

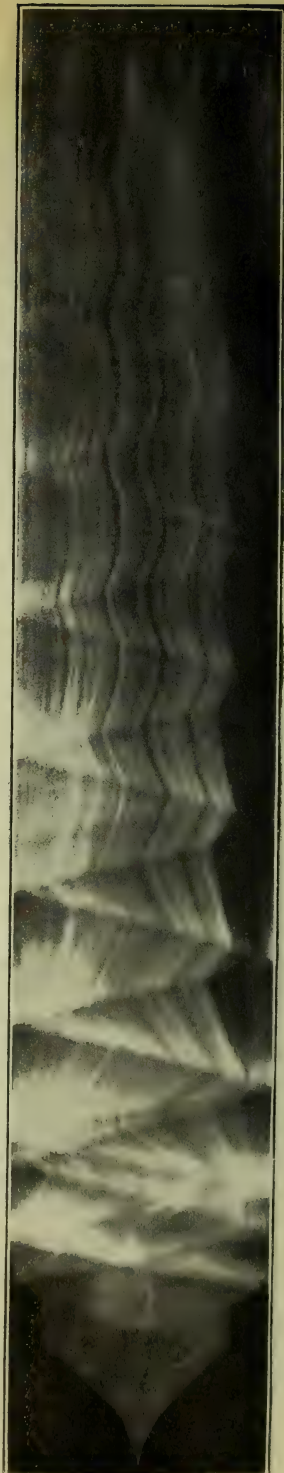


Fig. 10.

427. M. Gomberg und L. H. Cone: Ueber Triphenylmethyl.

[XII. Mittheilung.]

(Eingeg. am 25. Mai 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

In der vorangehenden elften Mittheilung[1]) über den gleichen Gegenstand wurde über die Darstellung von Verbindungen des Triphenylmethyls mit Estern, sowie mit aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen berichtet. Die Untersuchung ist jetzt auf das Verhalten des Triphenylmethyls gegen Ketone, Aether und Nitrile ausgedehnt worden. Wir konnten ferner feststellen, dass sich unter gewissen Bedingungen Triphenylmethyl auch mit Schwefelkohlenstoff und Chloroform vereinigt.

I. Verbindungen des Triphenylmethyls mit Ketonen.

Wie wir bereits gezeigt haben, kann reines Triphenylmethyl durch Umkrystallisiren aus Aceton, sowie aus Methyl- oder Aethyl-Formiat gewonnen werden. Es hat sich jedoch inzwischen herausgestellt, dass das Aceton unter den Ketonen hierbei eine ähnliche Ausnahmestellung einnimmt, wie Methyl- und Aethyl-Formiat unter den Estern[2]); alle anderen Ketone, die bisher in gleicher Richtung geprüft wurden, vereinigen sich mit Triphenylmethyl, selbst Methyl-äthyl-keton, das nächste Homologe des Acetons, liefert sehr leicht ein derartiges Additionsproduct.

Die bei der Darstellung und Analyse der Keton-, Aether- und Nitril-Abkömmlinge angewandten Methoden waren ganz die gleichen wie sie bei den Esterderivaten beschrieben worden sind. Die Darstellung der Ketonadditionsproducte gelang durch Lösen des Triphenylmethyls in dem reinen warmen Keton und Aufbewahren der so gewonnenen Lösung an einem kühlen und dunklen Ort, bis die Krystallisation beendet war. Ein Zusatz von fremden Lösungsmitteln, wie Petroläther, Schwefelkohlenstoff und dergl., wurde sorgfältig vermieden, abgesehen von einigen Fällen, in welchen Petroläther zum letzten Auswaschen der krystallinischen Reactionsproducte herangezogen werden musste. Es kann deshalb im Einzelfall nicht fraglich sein, mit welchem Lösungsmittel sich das Triphenylmethyl vereinigt hat.

Die mit verschiedenen Ketonen erzielten Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

[1]) Diese Berichte 38, 1333 [1905]. [2]) Vergl. die citirte Mittheilung.

Keton, aus welchem das Triphenylmethyl umkrystallisirt wurde	Verbindung von Triphenylmethyl + Keton, angewandt in g	Gewichtsverlust beim Erhitzen auf 110–130°: gebundenes Keton in g	in pCt.	Gebundenes Keton, berechnet für $[(C_6H_5)_3C]_2$ + 1 Mol. Keton
Aceton	2.345	0.004	0.17	10.66 pCt.
Methyl-äthyl-keton . . .	1.908	0.210	11.01	12.90 »
Diäthyl-keton	2.609	0.382	14.64	15.03 »
Methyl-propyl-keton . .	2.312	0.345	14.92	15.03 »
Methyl-butyl-keton . . .	2.824	0.463	16.43	17.09 »
Dipropyl-keton	1.328	0.212	15.96	19.00 »
Acetylaceton	1.304	0.206	15.83	17.06 »
		Peroxyd erhalten in g	Keton, berechnet aus dem Peroxyd, in pCt.	
Methyl-hexyl-keton . . .	3.443	2.675	13.97	20.84 »
Acetophenon	2.569	1.769	23.50	19.80 »

Aus dieser Uebersicht ergiebt sich, dass — abgesehen vom Aceton — die Fähigkeit, sich mit Triphenylmethyl zu verbinden, augenscheinlich eine ganz allgemeine Reaction der Ketone ist. Das molekulare Verhältniss zwischen Keton und Kohlenwasserstoff lässt sich bei allen so gewonnenen Additionsproducten durch die empirische Formel $[(C_6H_5)_3C]_2$ + 1 Mol. Keton ausdrücken. Allerdings ist der procentuale Gehalt an gebundenem Lösungsmittel bei den die am höchsten siedenden Ketone enthaltenden Verbindungen etwas geringer als der theoretische, doch rührt dies wahrscheinlich nur davon her, dass beim Auswaschen mit Petroläther, welches zum Entfernen noch anhaftenden Lösungsmittels nothwendig ist, von der Oberfläche der Krystalle gleichzeitig kleine Mengen gebundenen Ketons fortgespült werden.

Nimmt man an, dass der Sauerstoff in den Ketonen ebenso wie in den Estern die Fähigkeit besitzt, in den vierwerthigen Zustand überzugehen, so würde den Keton-Doppelverbindungen Formel III zuzusprechen sein, welche analog den früher für die Esterderivate aufgestellten Symbolen I und II ist.

$$\mathrm{R.C}\begin{matrix}\nearrow \mathrm{O} \\ \mathrm{R'}\!\!>\!\mathrm{O}\end{matrix}\!<\!\begin{matrix}\mathrm{C(C_6H_5)_3}\\ \mathrm{C(C_6H_5)_3}\end{matrix} \qquad \begin{matrix}\mathrm{R}\\ \mathrm{R'O}\end{matrix}\!>\!\mathrm{C:O}\!<\!\begin{matrix}\mathrm{C(C_6H_5)_3}\\ \mathrm{C(C_6H_5)_3}\end{matrix} \qquad \begin{matrix}\mathrm{R}\\ \mathrm{R'}\end{matrix}\!>\!\mathrm{C:O}\!<\!\begin{matrix}\mathrm{C(C_6H_5)_3}\\ \mathrm{C(C_6H_5)_3}\end{matrix}.$$

I. II. III.

II. Verbindungen des Triphenylmethyls mit Aethern.

Schon in einer früheren Mittheilung sind mehrere Verbindungen dieser Art erwähnt worden. Seitdem ist das Verhalten des Triphenyl-

methyls gegen eine weit grössere Zahl von Aethern untersucht worden, wobei es sich herausstellte, dass es sich hier, ebenso wie bei anderen Sauerstoffderivaten, um eine ganz allgemeine Reaction handelt. In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt; die Verbindungen mit Anisol und Phenetol wurden bei der Analyse im Vacuum erhitzt.

Aether, aus welchem das Triphenylmethyl umkrystallisirt wurde	Verbindung von Triphenylmethyl + Aether, angewandt in g	Gewichtsverlust an gebundenem Aether beim Erhitzen auf 110—130°		Gebundener Aether berechnet für $[(C_6H_5)_3C]_2$ + 1 Mol. Aether
		in g	in pCt.	
Diäthyl-äther	0.943	0.109	11.56	13.22
Methyl-propyl äther . . .	2.367	0.316	13.36	13 22
Aethyl-propyl-äther . . .	2.133	0.319	14.96	15.33
Dipropyl-äther	2.617	0.215	8.21	17.41
Methylal	2.130	0.292	13.70	11.00
		im Vacuum		
Phenetol	1.133	0.233	19.68	20.06
Anisol	1.197	0.178	14.87	18.18
		Peroxyd erhalten in g	Aether berechnet aus dem Peroxyd	
Benzyl-äthyl-äther . . .	1.769	1.253	21.54	21.90
Phenetol	1.396	1.073	18.76	20.06
Anisol	1.771	1.382	13.55	18.18
o-Kresol-methyl-äther . .	2.190	1.496	24.34	20.06

Alle diese Verbindungen, mit Ausnahme des Dipropyläther-Derivates, enthalten die Componenten im gleichen molekularen Verhältniss wie es für die Ester, die Ketone und Kohlenwasserstoffe festgestellt wurde: d. h. die Zusammensetzung der Verbindungen lässt sich durch die Formel $[(C_6H_5)_3C]_2$ + 1 Mol. Aether und die Constitution durch das Symbol

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} > O < \begin{matrix} C(C_6H_5)_3 \\ C(C_6H_5)_3 \end{matrix}$$

ausdrücken. Nur der Dipropyläther macht, wie schon erwähnt, aus noch unaufgeklärten Gründen eine Ausnahme: Die Doppelverbindung gab bei der Analyse keine constanten Zahlen; der Aethergehalt war sehr gering und betrug in einer Probe nur 2 pCt. Das erhaltene krystallinische Product war wahrscheinlich ein Gemisch von reinem Triphenylmethyl mit kleinen Mengen Propyläther-Derivat.

Das Verhalten der Aldehyde gegen Triphenylmethyl bleibt noch zu untersuchen. Bisher ist nur ein Versuch in dieser Richtung ausgeführt worden: Als der Kohlenwasserstoff aus Isobutyraldehyd umkrystallisirt wurde, schied sich ein Product ab, das beim Erhitzen nur wenig an Gewicht verlor und auch beim Oxydiren eine Peroxydmenge ergab, welche darauf hinwies, dass Triphenylmethyl sich mit dem genannten Aldehyd nicht zu vereinigen scheint. Die Frage, ob Triphenylmethyl-Aldehyd-Doppelverbindungen existenzfähig sind oder nicht, soll jedoch sobald als möglich an noch anderem Material studirt werden.

III. Verbindungen von Triphenylmethyl mit Nitrilen.

Von dieser Klasse organischer Stickstoffderivate sind bisher nur drei Repräsentanten: das Aceto-, Propio- und Benzo-Nitril, auf ihr Verhalten gegen Triphenylmethyl geprüft worden. Mit Acetonitril konnte kein Additionsproduct erzielt werden, doch ist dies wahrscheinlich lediglich auf die geringe Löslichkeit des Kohlenwasserstoffes in dem Nitril zurückzuführen. Hierdurch wird es unmöglich, unterhalb der Dissociationstemperatur der Doppelverbindung eine Lösung von genügender Concentration herzustellen. Als behufs der Vergrösserung der Löslichkeit ein Gemisch von Acetonitril mit Chloroform angewandt wurde, schied sich zwar eine krystallisirte Verbindung aus; doch enthielt diese nur ungefähr 1 pCt. flüchtiger Substanz. Mit Propio- und Benzo-Nitril lassen sich dagegen äusserst leicht Doppelverbindungen erhalten; von diesen Mitteln wird Triphenylmethyl sehr leicht aufgenommen, und die so gewonnenen Lösungen scheiden dann beim Aufbewahren an einem kühlen Ort die Additionsproducte in klaren, farblosen Krystallen ab.

Propionitril-Derivat: 1.908 g Sbst. verloren beim Erhitzen auf 120° 0.205 g.

$[(C_6H_5)_3C]_2.C_3H_5N$. Ber. C_3H_5N 10.16. Gef. C_3H_5N 10.74.

Obwohl Triphenylmethyl in Benzonitril viel weniger löslich ist als in Propionitril, können doch auch mit dem erstgenannten Mittel ohne Schwierigkeit Lösungen erhalten werden, die nicht eher Krystalle absetzen, als bis sie sich auf Zimmertemperatur abgekühlt haben. Von allen Triphenylmethylderivaten, die bisher dargestellt wurden, ist die Benzonitril-Doppelverbindung am wenigsten gefärbt. Aus concentrirten Lösungen fällt sie in dünnen, schneeweissen Nadeln aus, die auch nach dem Trocknen in einer indifferenten Atmosphäre für unbegrenzte Zeit nahezu farblos bleiben.

1.657 g Sbst. verloren im Vacuum bei 115° 0.152 g. — 1.235 g Sbst.: 1.000 g Triphenylmethylperoxyd.

$[(C_6H_5)_3C]_2.C_7H_5N$. Ber. C_7H_5N 17.83.
$[(C_6H_5)_3C]_4.C_7H_5N$. Ber. C_7H_5N 9.58. Gef. C_7H_5N 9.17, 10.28.

Die Analysen deuten darauf hin, dass in dem Benzonitril-Derivat auf 1 Mol. Nitril 2 Moleküle von dimolekularem Triphenylmethyl vorhanden sind. Vielleicht sind in dieser Verbindung zwei Triphenylmethyl-Gruppen an den Benzolring in ähnlicher Weise angelagert, wie dies für die Additionsproducte aus Triphenylmethyl und aromatischen Kohlenwasserstoffen wahrscheinlich ist, während die beiden anderen Triphenylmethyl-Reste sich mit dem Stickstoffatom des Nitrils vereinigt haben.

Unter den verschiedenen, für das Triphenyl-Propionitril-Derivat möglichen Structurformeln ist das folgende Symbol:

$$C_2H_5.C:N{<}^{C(C_6H_5)_3}_{C(C_6H_5)_3},$$

in welchem alle 5 Valenzen des Stickstoffes mit Kohlenstoff abgesättigt sind, möglicherweise zu bevorzugen. Wir hofften, in Zusammenhang hiermit prüfen zu können, ob Triphenylmethyl sich auch mit tertiären Aminen vereinigt, sehen uns aber genöthigt, derartige Versuche auf einen späteren Termin zu verschieben.

IV. Verhalten des Triphenylmethyls gegen Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

Bei Versuchen, Doppelverbindungen des Triphenylmethyls mit Methyl-, Aethyl- und Isopropyl-Alkohol darzustellen, hat sich in Folge der ausserordentlich geringen Löslichkeit des Kohlenwasserstoffes in diesen Alkoholen die Nothwendigkeit herausgestellt, zu versuchen, ob es durch Zusatz anderer Solventien, z. B. Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, gelingen würde, genügend concentrirte Lösungen zu gewinnen.

Versuch 1. — 5 g Triphenylmethyl wurden in 10 ccm Chloroform gelöst und 17 ccm warmer Aethylalkohol hinzugefügt. Beim Abkühlen des Gemisches schied sich ein Oel aus, das krystallinisch erstarrte, als das Gefäss über Nacht in Schnee gestellt wurde. Als die mit leichtsiedendem Petroläther gewaschenen und im Vacuum getrockneten Krystalle auf 110° erhitzt wurden, verloren sie 11.4 pCt. an Gewicht. Die beim Erhitzen überdestillirende Flüssigkeit wurde analysirt, wobei sich herausstellte, dass sie etwa 50 pCt. Chloroform enthielt.

Versuch 2. — Der Versuch No. 1 wurde wiederholt, jedoch mit der Abänderung, dass die Krystalle 7 Mal mit absolutem Alkohol und schliesslich 4 Mal mit niedrig siedendem Petroläther gewaschen wurden. Nach $1^1/_2$-stündigem Trocknen im Vacuum enthielten sie 6.7 pCt. flüchtiger Stoffe; die überdestillirende Flüssigkeit bestand in diesem Fall zu 72 pCt. aus Chloroform. 0.8117 g des ursprünglichen Productes wurden fein gepulvert und $1^1/_2$ Stunden

im Vacuum getrocknet. Der Gewichtsverlust betrug nur 0.3 pCt. Als dieselbe Probe dann im Kohlendioxyd Strom auf 110° erhitzt wurde, erlitt sie einen Gewichtsverlust von 6.18 pCt.

Diese Versuche und andere ähnlicher Art zeigen, dass das Chloroform den Krystallen nicht nur mechanisch anhaftet, sondern in ihnen irgendwie chemisch gebunden vorliegt. Die Natur dieser Bildung können wir jedoch zur Zeit noch nicht definiren.

Versuch 3. — Der Versuch 1 wurde wiederholt, jedoch an Stelle von Chloroform Schwefelkohlenstoff verwendet. Beim Erhitzen gaben die Krystalle 10.35 pCt. einer flüchtigen Flüssigkeit ab, die starkes Lichtbrechungsvermögen besass und den Geruch des Schwefelkohlenstoffes zeigte. Mit derselben geschütteltes Wasser gab nur schwache Jodoform-Reaction — ein Beweis für das fast gänzliche Fehlen von Aethylalkohol.

Versuch 4. — Eine Lösung von Triphenylmethyl in Schwefelkohlenstoff wurde mit Isopropylalkohol gefällt. Die Krystalle enthielten 10.21 pCt. eines flüchtigen Liquidums. 1.254 g wurden fein gepulvert und 2 Stunden im Vacuum getrocknet, wobei die Saugpumpe nicht abgestellt wurde. Der Gewichtsverlust war nur 0.24 pCt. Als die gleiche Substanzprobe dann 1 Stunde auf 110° erhitzt wurde, verlor sie 7.8 pCt. Die hierbei übergehende Flüssigkeit bestand fast ganz aus Schwefelkohlenstoff.

In unserer vorangehenden Mittheilung über Triphenylmethyl wurde gezeigt, dass beim Zufügen von kaltem Petroläther zu einer gleichfalls kalten Lösung des Kohlenwasserstoffes in Schwefelkohlenstoff reines Triphenylmethyl auskrystallisirt. Diese Angabe muss nunmehr dahin modificirt werden, dass unter gewissen Umständen die Krystalle Schwefelkohlenstoff enthalten können. Die folgenden Versuche erläutern das besondere Verhalten von Triphenylmethyl, welches in einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Petroläther gelöst ist.

Versuch 5. — 6 g Triphenylmethyl wurden in 15 ccm frisch gereinigten Schwefelkohlenstoffs aufgenommen. Nachdem die Lösung abgekühlt war, wurden 35 ccm kalten, reinen Petroläthers hinzugefügt. Als das Gemisch über Nacht im Schnee stehen blieb, schieden sich Krystalle ab. 1.452 g dieser Krystalle verloren bei 1-stündigem Erhitzen auf 110° 0.5 pCt. an Gewicht.

Versuch 6. — 8 g Triphenylmethyl wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und dann wie bei Versuch 5 weiterbehandelt, jedoch mit dem Unterschied, dass der Apparat über Nacht im Zimmer stehen blieb. a) 4.587 g des so erhaltenen krystallinischen Products verloren bei 110° 0.456 g = 9.94 pCt. — b) 0.341 g desselben Productes verloren, als sie fein gepulvert $2^1/_2$ Stunden im Vacuumexsiccator bei ständig laufender Pumpe getrocknet wurden, nur 0.14 pCt. — Als die bei a) überdestillirte Flüssigkeit analysirt wurde, zeigte es sich, dass sie zu 75 pCt. aus Schwefelkohlenstoff bestand.

Dass Triphenylmethyl sich unter günstigen Bedingungen mit Schwefelkohlenstoff zu vereinigen vermag, ist nicht überraschend. Die Thatsache, dass der Schwefel seine Valenz so leicht von 2 auf 4 zu erhöhen vermag, lässt uns die Bildung derartiger Additionsproducte gewisser-

maassen erwarten. Die Untersuchung über das Verhalten von Triphenylmethyl gegen Mercaptane und andere schwefelhaltige Verbindungen wird hierüber voraussichtlich volle Klarheit bringen.

V. Constitution des Triphenylmethyls.

Die bisher bekannt gewordenen experimentellen Ergebnisse gestatten schon jetzt eine summarische Zusammenstellung der Eigenschaften des Triphenylmethyls und seiner Analogen. Der aussergewöhnlich stark ausgeprägte, ungesättigte Charakter des Kohlenwasserstoffs tritt in seinem Verhalten gegen Sauerstoff und die Halogene sowie in seiner fast beispiellosen Fähigkeit zu Tage, sich mit verschiedenen Klassen organischer Verbindungen zu Additionsproducten zu vereinigen. Die Körper, mit welchen sich das Triphenylmethyl verbindet, weisen sämmtlich folgende Eigenthümlichkeit auf: Sie enthalten entweder eine bezw. mehrere ungesättigte Bindungen oder aber ein Element, dessen Valenz unter gewissen Umständen eine höhere werden kann als die gewöhnliche. So findet sich eine doppelte oder dreifache Bindung beim Sauerstoff (O:O) selbst, in den ungesättigten aliphatischen, wie auch in den aromatischen Kohlenwasserstoffen und ferner in den Nitrilen, während in den Aethern, Ketonen und Estern der Sauerstoff, im Schwefelkohlenstoff aber der Schwefel vierwerthig fungiren kann. Allgemein gesprochen, kann man die erwähnten Verbindungen sämmtlich als ungesättigt bezeichnen, wenigstens in dem Sinne, dass sie fähig sind, additionell andere Substanzen aufzunehmen, und zwar kraft der vorhandenen Doppelbindungen oder der Gegenwart von zweiwerthigem Sauerstoff bezw. Schwefel. Das vorliegende, experimentelle Material zeigt, dass, sobald Triphenylmethyl sich mit einem anderen Stoff vereinigt, jede additionsfähige Valenz des Letzteren, die sich geltend macht, stets einen $(C_6H_5)_3$C-Complex aufnimmt und zwar ohne Rücksicht auf die grössere oder geringere Stabilität des resultirenden Products. Amylen und alle aromatischen Kohlenwasserstoffe, ebenso die Aether, Ester und Ketone nehmen in ganz gleichmässiger Weise pro Molekül $2(C_6H_5)_3$C-Gruppen auf.

Wenn wir versuchen wollten, die Constitution des Triphenylmethyls allein auf Grund seines chemischen Verhaltens gegen andere Substanzen zu erklären, so dürften wir aus der Bildung des Peroxyds, des Jodids und der verschiedenen Additionsproducte mit sauerstoffhaltigen Körpern durchaus mit Recht schliessen, dass Triphenylmethyl die Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5\diagdown \\ C_6H_5-C \\ C_6H_5\diagup \end{matrix}$$

besitzt. Der am meisten gegen eine derartige Annahme in das Gewicht fallende Grund liegt in der Thatsache, dass, wie gezeigt werden

konnte, Triphenylmethyl — wenigstens in Lösung — in dimolekularem Zustande zu existiren vermag. Behufs Deutung dieser dimolekularen Form sind für das Triphenylmethyl mehrere Constitutionsformeln in Vorschlag gebracht worden. Von diesen erscheint uns[1]) Heintschel's chinoide Formel[2]) ganz unannehmbar, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil eine so constituirte Verbindung als Diphenylderivat unmöglich eine so leichte Trennung der einfachen Bindung zwischen den beiden Phenylgruppen gestatten würde. Die inzwischen veröffentlichten Beobachtungen Willstätter's über das Diphenochinon[3]), welches sich als eine sehr beständige Substanz erwiesen hat, bestätigt unsere frühere, hierüber bereits bekannt gegebene Auffassung durchaus.

Tschitschibabin[4]) hat nachgewiesen, dass die Substanz, welche der Eine von uns, ebenso wie Ullmann und Borsum für Hexaphenyläthan gehalten hat, in Wirklichkeit diese Verbindung nicht ist. Tschitschibabin sieht das Triphenylmethyl deshalb als das echte Hexaphenyläthan an; aber es scheint uns, dass gerade die charakteristischen Eigenschaften des Triphenylmethyls gegen die Möglichkeit sprechen, dass es ein gesättigter Kohlenwasserstoff ist, wie er in dem wirklichen Hexaphenyläthan vorliegen müsste. Unter den bisher bekannten, gesättigten Kohlenwasserstoffen findet sich dafür kein Beispiel, dass eine einfache Bindung mit solcher Leichtigkeit gesprengt werden könnte, wie dies beim Hexaphenyläthan der Fall sein müsste, falls dieses ein dimolares Triphenylmethyl darstellte. Des weiteren ist es keineswegs klar, weshalb Salzsäure wirkliches Hexaphenyläthan so leicht zu dem von Tschitschibabin als Benzhydryltetraphenylmethan, $(C_6H_5)_3C.C_6H_4.CH(C_6H_5)_2$, erkannten angeblichen »Hexaphenyläthan« von Ullmann und Borsum isomerisiren sollte, — eine derartige Umlagerung wäre vielmehr, wie Jacobson[5]) sagt, »wenig wahrscheinlich«. Aus den ausgedehnten Untersuchungen von Anschütz ist bekannt, dass unsymmetrisches Tetraphenyläthan mit Hülfe von synthetischen Reactionen, welche seine Bildung erwarten lassen sollten, nicht erhältlich ist. Wir selbst haben mehrere vergebliche Versuche angestellt, das Pentaphenyl- oder Hexaphenyl-Aethan darzustellen. So wurde Triphenylmethylbromid mit Magnesium und Benzophenon in Aether oder einem Gemisch von Aether und Benzol mehrere Tage erhitzt, aber das erwartete Pentaphenylderivat entstand nicht[6]). Dann wendeten wir die Grignard'sche Reaction auf β-Benz-

[1]) Diese Berichte 37, 1643 [1904]. [2]) Diese Berichte 36, 320, 579 [1903].
[3]) Diese Berichte 38, 1234 [1905]. [4]) Diese Berichte 37, 4709 [1904].
[5]) Diese Berichte 38, 196 [1905].
[6]) Ein Controllversuch zeigte, dass man ausgezeichnete Ausbeuten an Triphenylcarbinol erhält, wenn Brombenzol, Magnesium und Benzophenon mit einander in Aether oder in einem Gemisch von Aether und Benzol erhitzt werden.

pinakolin und Brombenzol an, aber ebenfalls ohne Erfolg. Ebenso liess sich keine Andeutung für die Entstehung von Pentaphenyläthylchlorid oder Hexaphenyläthan gewinnen, als wir β Benzpinakolin mit Phosphorpentachlorid erhitzten und das nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids hinterbleibende Rohproduct mit Benzol und Aluminiumchlorid behandelten. Aus allen diesen Thatsachen lassen sich mit gleicher Berechtigung zwei einander völlig entgegengesetzte Schlussfolgerungen ziehen. Wenn weder das unsymmetrische Tetraphenyl- noch das Pentaphenyl-Aethan existenzfähig ist, dann wird wahrscheinlich das hexaphenylirte Product noch weit weniger existenzfähig sein, und Triphenylmethyl kann deshalb mit diesem auch nicht identisch sein. Andererseits lässt sich aber annehmen, dass alle diese phenylirten Aethane zwar existiren können, dass aber bei ihrer Synthese gewisse besondere Bedingungen erfüllt werden müssen, die bisher noch nicht aufgefunden worden sind. Trifft dies zu, so liegt jeder Grund zu der Annahme vor, dass diese Verbindungen, wenn sie nur erst einmal entstanden sind, sich — ganz unähnlich dem Triphenylmethyl — als ungewöhnlich beständige Kohlenwasserstoffe erweisen werden. Die Geschichte des Tetraphenylmethans, eines Analogon des noch hypothetischen Hexaphenyläthans, rechtfertigt eine derartige Annahme durchaus. Ein noch weit gewichtigerer Einwurf gegen die Möglichkeit, dem Triphenylmethyl die Constitution des Hexaphenyläthans zuzuweisen liegt darin, dass ersterer Kohlenwasserstoff zwar in festem Zustande farblos ist, mit allen Solventien aber Lösungen bildet, welche eine intensiv gelbe Farbe zeigen. Kein gesättigter Kohlenwasserstoff verhält sich so[1]).

Jacobson (l. c.) nimmt auf Grund der Resultate Tschitschibabin's an, dass Triphenylmethyl wahrscheinlich die Formel I besitzt.



I.



II.



III.

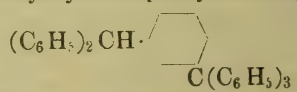
Hiernach wäre es ein Chinol, das sich von den einfacheren Typen II oder III ableiten liesse. Nun ist aber bekannt, dass Sauerstoff- oder Imino-Chinole von demjenigen Typus, welchen Bamberger als »secundäre Chinole« (II) bezeichnet, nicht existenzfähig zu sein scheinen[2]); immerhin ist es möglich, dass spätere Versuche die Existenz von Kohlenstoff-Chinolen, wie sie obiger Typus veranschaulicht, beweisen werden, selbst wenn derartige Verbindungen an Stelle der Alkylgruppe

---

[1]) Kauffmann, Ahrens'sche Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge 9, 279 [1904].

[2]) Diese Berichte 33, 3607 [1900].

an dem mit * bezeichneten Kohlenstoffatom ein Wasserstoffatom enthalten. Hier muss jedoch daran erinnert werden, dass, sobald wir auf Grund seiner event. Zugehörigkeit zu den secundären Chinolen dem Triphenylmethyl gewisse Eigenschaften zuschreiben, wir uns in das Gebiet der Speculation begeben; denn zur Zeit kennen wir noch kein einziges secundäres Chinol und wissen dementsprechend auch noch nicht, wie sich ein solches verhalten würde[1]). Will man die Analogie zwischen dem Triphenylmethyl und den tertiären Sauerstoff-Chinolen aufrecht erhalten, dann müsste die Wirkung der Säuren auf den Kohlenwasserstoff in einer Verschiebung der Gruppe $(C_6H_5)_3C.$ in die *o*-Stellung bestehen, da diese Gruppe dem Hydroxyl in den Sauerstoff-Chinolen entspricht. Tschitschibabin's Kohlenwasserstoff würde dann als *m*-Benzhydryl-tetraphenylmethan,

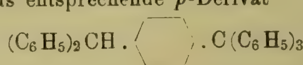


aufzufassen sein. Welches aber auch immer die Constitution des Tschitschibabin'schen Kohlenwasserstoffs[2]) sein mag, auf jeden Fall erfordert seine Entstehung aus Triphenylmethyl nicht nothwendiger Weise eine Chinol-Formel für das Triphenylmethyl, wie denn auch Jacobson[3]) sagt: »Behält man Gomberg's Auffassung für Kw. G.[4]) bei und acceptirt Tschitschibabin's Formel für Kw. U. + B., so bliebe der Vorgang, wie bisher eine Polymerisation, die auch bei

---

[1]) Die Pseudophenole von Zincke und Auwers, die vielleicht in einer ihrer tautomeren Formen den secundären Chinolen verwandt sind, wurden bei den hier in Frage stehenden Discussionen bisher noch nicht berücksichtigt. (Zincke, Ann. d. Chem. 320, 161 [1902].)

[2]) Ein Versuch, das entsprechende *p*-Derivat



durch Anwendung der Grignard'schen Reaction auf *p* Bromtetraphenylmethan, $(C_8H_5)_3C.C_6H_4$ Br, und Benzophenon synthetisch darzustellen, schlug fehl. Das aus dem Ullmann'schen *p*-Amino-tetraphenylmethan (diese Berichte 36, 404 [1903]) gewonnene Bromproduct (Schmp. 245°) war nicht mit dem Magnesium in Reaction zu bringen, selbst als in einem Gemisch von Aether und Benzol (1 : 4) bis auf 200° erhitzt wurde. Tschitschibabin's Kohlenwasserstoff ist zweifellos tertiärer Natur, da sein Bromid mit molekularem Silber reagirt, wobei aus ihm, ähnlich wie aus Triphenylmethylbromid, ein Körper entsteht, der sich gegen Sauerstoff, Jod u. s. w. analog wie Triphenylmethyl verhält.

[3]) Diese Berichte 38, 197 [1905].

[4]) Kw. G. = Kohlenwasserstoff von Gomberg, Kw. U. + B. = Kohlenwasserstoff von Ullmann und Borsum.

der veränderten Formulirung von Kw. U. + B. leicht verständlich ist.« Aber selbst, wenn wir eine gewisse Analogie zwischen den Chinolen und dem Triphenylmethyl im Verhalten gegen Säuren zugeben, so bleibt von einer solchen Analogie doch nichts mehr übrig, sobald wir uns Rechenschaft über den Verlauf aller anderen chemischen Reactionen des Triphenylmethyls ablegen. Es ist wahr, dass die Chinole eine grosse Tendenz zeigen, in die wirklich aromatische Configuration überzugehen und dass diese Tendenz häufig die »seltsamsten Sprünge von Seitenketten« zur Folge hat, aber diese »Sprünge« sind bei den Chinolen von einer ganz anderen Art als beim Triphenylmethyl und seinen Analogen. Es ist auch nicht klar, weshalb ein derartiges Chinol, falls Triphenylmethyl ein solches wäre, sich bei der Einwirkung von Sauerstoff, Jod, Aethern, Estern und Ketonen wie »freies Triphenylmethyl« verhalten sollte, da kein anderes Chinol in dieser Art reagirt. Bei den Letzteren werden die substituirenden Seitenketten von ihren Plätzen verschoben, bei dem Ersteren aber in freier Form abgespalten. Gerade der Umstand, dass der Kohlenwasserstoff sich so verhält, als wenn er freies Triphenylmethyl wäre, veranlasst den Einen von uns, ihm die Constitution $(C_6H_5)_3C$ zuzuschreiben. Im Zusammenhang hiermit mag auch daran erinnert werden, dass alle Chinole farblos sind[1]), selbst auch solche, die nicht weniger als 7 Halogenatome[2]) oder aber chromophore Reste wie die Nitrogruppe etc.[3]) enthalten; Triphenylmethyl dagegen ist zwar im festen Zustande ebenfalls farblos, giebt aber, wie schon oben erwähnt, mit allen Solventien ohne Ausnahme intensiv gelb gefärbte Lösungen, während sich einige seiner Homologen mit tief rother Farbe lösen.

Jacobson's Formel vermag zwar, wie es uns zur Zeit scheint, das chemische Verhalten des Triphenylmethyls nicht zu erklären, giebt aber andererseits ein treffendes Bild des Kohlenwasserstoffs in Bezug auf seinen dimolekularen Zustand. Wir sehen uns deshalb gezwungen, zwischen einer von zwei Auffassungen zu wählen. Die einfachste Formel $(R)_3C$ für das Triphenylmethyl und seine Analogen involvirt die ungewöhnliche Annahme von dreiwerthigem Kohlenstoff, bringt aber in vollständig befriedigender Weise das nicht weniger ungewöhnliche Verhalten dieser Verbindungen zum Ausdruck; dagegen berücksichtigt sie den dimolekularen Zustand der Substanz nicht. Im Gegensatz hierzu geben Formeln, wie die von Jacobson vorgeschlagene, kein recht zufriedenstellendes Bild von dem Verhalten des Triphenylmethyls. Sie tragen aber dem dimolekularen Zustand des Kohlenwasserstoffs Rechnung und ent-

[1]) Bamberger, diese Berichte 33, 3620 [1900].
[2]) Ann. d. Chem. 330, 68 [1904].
[3]) Zincke, Ann. d. Chem. 320, 189 [1902].

heben uns der nicht ganz unbedenklichen Annahme, dass der Kohlenstoff auch dreiwerthig fungiren kann. Welche von diesen beiden Ansichten schliesslich beibehalten wird, ist jetzt noch eine müssige Frage. Die Erstere von beiden scheint uns mit den experimentellen Thatsachen besser in Einklang zu stehen, und hierzu kommt noch, dass der dimolekulare Zustand mit der einfachen Formel keineswegs ganz unvereinbar erscheint. In einer früheren Mittheilung[1]) äusserten wir uns hierüber wie folgt: »Derartige Associationserscheinungen stehen erfahrungsgemäss nicht vereinzelt da und liessen sich an Körpern des flüssigen und gasförmigen Zustandes beobachten. Sie lassen sich nach Brühl[2]) und Abegg[3]) zurückführen auf die Anwesenheit von Atomen mit ungesättigten Valenzen. So finden die Associationsvorgänge beim Wasser, den Nitrilen und organischen Säuren befriedigende Erklärung, und auch die Associirung der Triphenylmethylmoleküle, die ja in hohem Grade ungesättigt sind, liesse sich so am einfachsten interpretiren. Weiterhin geht das Associationsvermögen, welches Lösungsmittel gegen Elektrolyte zeigen, nach Nernst[4]) Hand in Hand mit ihrem Vermögen, associirte Moleküle aus einander zu sprengen, und es erklärt sich dann nach Abegg, dass Association vornehmlich in nichtwässrigen Lösungen begünstigt wird, d. h. Lösungen, die entweder gar kein oder nur geringes Ionisirungsvermögen besitzen. Da nun den für unsere Molekulargewichtsbestimmungen angewandten Lösungsmitteln kein merkliches Ionisirungsvermögen zukommt, so scheint also auch von dieser Seite her die Association des Triphenylmethylmoleküls begünstigt zu werden, die ja bereits nach den vorhergegangenen Erörterungen über den ungesättigten Charakter derselben zu erwarten stand.«

Wir beabsichtigen, die Discussion in einer späteren Mittheilung wieder aufzunehmen, in welcher wir auch über einige experimentelle Ergebnisse berichten wollen, die von ganz anderer Art sind als die hier publicirten.

Zum Schluss möchten wir der Carnegie-Institution unseren Dank für die werthvolle Hülfe aussprechen, welche sie uns bei der Ausführung dieser Arbeit gewährt hat.

Ann Arbor, Mich., Mai 1905.

---

[1]) Diese Berichte 37, 2049 [1904].

[2]) Diese Berichte 28, 2866 [1895].

[3]) Ahrens'sche Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge 8, 247 [1903].

[4]) Zeitschr. für physikal. Chem. 13, 535 [1894].

428. Hans H. Pringsheim und James A. Gibson: Ueber den Gebrauch des Natriumsuperoxyds zur quantitativen Analyse organischer Verbindungen.

(Zweite Mittheilung)[1]).

[Aus dem chemischen Laboratorium der Harvard-Universität.]

(Eingegangen am 22. Juni 1905.)

Der Gebrauch des Natriumsuperoxyds zur quantitativen Analyse organischer Verbindungen, den der Eine von uns zur Halogen-, Phosphor- und Arsen-Bestimmung vorgeschlagen hat, und auf den zur Schwefelbestimmung von anderer Seite[2]) hingewiesen wurde, hat sich auch weiterhin als empfehlenswerth erwiesen. Die Verbrennung organischer Verbindungen mit Natriumsuperoxyd kann an Schnelligkeit, Sauberkeit und Sicherheit nicht übertroffen werden. Die Handhabung der Carius'schen Röhren, die Gefahr der Glassplitter wird vermieden, vor Allem aber werden auch Körper leicht analysirbar, die der Oxydation mit Salpetersäure Widerstand entgegensetzen. Die Verminderung der Kosten an Gas und Glasröhren muss bei einer Methode, die so häufig zur Anwendung kommt, auch in Betracht gezogen werden.

Da auch von anderer Seite gute Resultate mit der Methode gemacht worden sind, sehen wir uns um so mehr veranlasst, noch einige Analysenresultate zu veröffentlichen, als alle die bisher gedruckten von Pringsheim selbst erhalten wurden.

Die hier angeführten Analysen[3]) stammen alle von Gibson, der schon bei der ersten Analyse, die er versuchte, ein stimmendes Resultat erhielt. Es liegt uns auch daran, darauf hinzuweisen, dass die angeführten Analysen nicht eine Auswahl aus einer Reihe z. Th. misslungener repräsentiren, sondern im Gegentheil alle von Gibson gemachten sind, weshalb wir auch die Resultate für unreine Körper angeben, die durch Doppelanalyse bewahrheitet wurden.

Wir möchten hier darauf hinweisen, dass wir die einzige Umständlichkeit der Methode, die Filtration einer grösseren Flüssigkeitsmenge, jetzt vermeiden. Denn wir verwenden zur Reduction der gebildeten Halogenoxysalze nicht mehr wässrige schweflige Säure, son-

---

[1]) Diese Berichte 36, 4244 [1903]. Amer. Chem. Journ. 31, 386. Vergleiche auch über den Gebrauch des Natriumsuperoxydes zur qualitativen Analyse. Diese Berichte 37, 324 [1904].

[2]) F. von Konek, Zeitschr. für angew. Chem. 16, 516.

[3]) Hrn. Dr. Torrey, unter dessen Leitung die Analysen ausgeführt wurden, möchten wir auch an dieser Stelle unsern Dank für die Bereitwilligkeit aussprechen, mit der er uns die Veröffentlichung gestattet hat.

dern Natrium-Sulfit oder -Bisulfit, aus dem wir die schweflige Säure durch Schwefelsäure in Freiheit setzen. Es hat sich gezeigt, dass eine Verunreinigung des Halogensilbers durch Silbersulfat durch Zugabe von 3 ccm concentrirter Salpetersäure vor der Fällung mit Sicherheit vermieden wird.

Im übrigen sind wir der Meinung, dass auch eine grössere Flüssigkeitsmenge keine Schwierigkeit bereitet, wenn man zur Filtration den für diesen Zweck in Deutschland noch zu selten gebrauchten Goochtiegel verwendet, der durch Verwendung von Asbest so bequem die lästige Wirkung des Filtrirpapiers vermeidet.

1. Trichlorphenol, $C_6H_3OCl_3$. — 0.2390 g Sbst.: 0.5205 g AgCl.

Ber. Cl 53.92. Gef. Cl 53.86.

2. Additionsproduct von Trichlorphenol und Paranitrosodimethylanilin,

$$C_6H_4<^{NO}_{N(CH_3)_2}.(C_6H_2Cl_3OH)_2.$$

0.2282 g Sbst.: 0.3582 g AgCl.

Ber. Cl 39.01. Gef. Cl 38.83.

3. Tribromphenol, $C_6H_3OBr_3$. — 0.2156 g Sbst.: 0.3672 g AgBr.

Ber. Br 72.51. Gef. Br 72.47.

4. Additionsproduct von Tribromphenol und Paranitrosodimethylanilin,

$$C_6H_4<^{NO}_{N(CH_3)_2}(C_6H_2Br_3OH)_2.$$

0.2250 g Sbst.: 0.3114 g AgBr.

Ber. Br 59.11. Gef. Br 58.90.

5. Trichlorresorcin, $C_6H_3O_2Cl_3$. — 0.2674 g Sbst: 0.5385 g AgCl.

Ber. Cl 49.88. Gef. Cl 49.82.

6. Additionsproduct von Trichlorresorcin und Paranitrosodimethylanilin,

$$C_6HCl_3(OH)_2.C_6H_4<^{NO}_{N.(CH_3)_2}.$$

0.2104 g Sbst.: 0.2462 g AgCl.

Ber. Cl 29.20. Gef. Cl 28.95

7. Tribromresorcin, $C_6H_3O_2Br_3$ (in unreinem Zustand). — 0.1842 g Sbst.: 0.1745 g AgBr. Gef. Br 62.41. — 0.2702 g Sbst.: 0.2562 g AgBr. Gef. Br 62.45.

Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Naphta: 0.1970 g Sbst.: 0.3195 g AgBr.

Ber. Br 69.17. Gef. Br 69.01.

8. Additionsproduct von Tribromresorcin und Paranitrosodimethylanilin,

$$C_6HBr_3(OH)_2\left(C_6H_4<^{NO}_{N(CH_3)_2}\right)_2.$$

0.1748 g Sbst.: 0.1516 g AgBr. Gef. Br 36.91. — 0.1895 g Sbst.: 0.1645 g AgBr. Ber. Br 37.09. Gef. Br 36.93.

9. Tetrachlorbrenzcatechin, $C_6H_2O_2Cl_4$. — 0.2118 g Sbst.: 0.4898 g AgCl.

Ber. Cl 57.26. Gef. Cl 57.20.

10. Weiterhin analysirten wir das β-Jodanthrachinon. Ueber die Analyse dieses Körpers sagt Kaufler[1]): »Das Jod ist äusserst fest gebunden, und da sich bei der Einwirkung von Salpetersäure sehr beständige Jodnitrokörper bilden, wurden zuerst bei der Analyse zu niedrige Resultate erhalten; erst bei Steigerung der Temperatur auf 400° tritt vollständige Zersetzung ein. Da der Körper unzersetzt flüchtig ist, wurden auch bei der Halogenbestimmung durch Glühen mit Kalk unbefriedigende Resultate erhalten. Für das β-Bromanthrachinon gilt die gleiche Bemerkung.«

Auch diesen Körper konnten wir nach der Natriumsuperoxydmethode mit derselben Leichtigkeit, wie die vorher angeführten analysiren.

Zwei Analysen des übersandten Körpers gaben nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol übereinstimmende Resultate.

0.2013 g Sbst.: 0.1361 g AgJ. Gef. J 34.89. — 0.1095 g Sbst.: 0.0566 g AgJ. Gef. J 35.17.

Nach weiterer dreimaliger Krystallisation aus Alkohol wurden mit der Theorie übereinstimmende Resultate erhalten.

0.2034 g Sbst.: 0.1428 g AgJ. Gef. J 37.94. — 0.1074 g Sbst.: 0.0749 g AgJ. Ber. J 37.99. Gef. J 37.69.

Für die Uebersendung von Substanzen, die sich nach der Carius'schen Methode nur mit Schwierigkeit analysiren lassen, wären wir den HHrn. Fachgenossen[2]) zu Dank verpflichtet.

Cambridge, Mass., U. S. A., Juni 1905.

429. St. Moycho und Fr. Zienkowski: Ueber das Methylcamphenilol.

(Eingegangen am 23. Juni 1905.)

Der durch die Grignard'sche Reaction aus Camphenilon entstehende Alkohol, welchem der Name Methylcamphenilol beigelegt worden ist, erwies sich bei der Untersuchung, deren Ergebnisse wir schon früher publicirt haben, als eine Verbindung, die dem Isoborneol sehr nahe steht und doch von diesem Alkohol verschieden ist. Zu diesem Schlusse sind wir nicht nur auf Grund der Verschiedenheit der physikalischen Con-

[1]) Felix Kaufler, diese Berichte 37, 59 [1904]. Hrn. Kaufler möchten wir auch an dieser Stelle bestens für die Uebersendung des β-Jodanthrachinons danken.

[2]) Die Firma F. Köhler, Leipzig, Josephinenstr. 35, hat auf meinen Wunsch die Anfertigung der zur Analyse nöthigen vernickelten Eisentiegel übernommen, und versendet sie zum Preise von 2,50 Mk. In Amerika versendet sie Mr. Gibson, Case School of Applied Science, Cleveland, Ohio.

stanten der beiden Körper gelangt, sondern vor allem auf Grund eines ganz verschiedenen Verhaltens bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessiglösung. Während Isoborneol der Oxydation unter diesen Bedingungen schon in der Kälte spielend leicht unterliegt, findet die Oxydation des Methylcamphenilols in der Kälte fast garnicht statt, und erst beim Erwärmen wird der Alkohol angegriffen. In Folge der geringen Menge des Methylcamphenilols, die uns zur Verfügung stand, konnten wir damals den Verlauf der Oxydation nur äusserlich beobachten, weil es unmöglich war, Oxydationsproducte zu isoliren und zu untersuchen[1]). Deshalb haben wir jetzt unternommen den Alkohol der Oxydation mit CrO_3 zu unterwerfen. 10 g Methylcamphenilol, welches wir vorher mit Hydroxylaminchlorhydrat 6 Stunden erwärmten, um jede Spur von Camphenilon zu entfernen, wurden in Eisessig gelöst und zu dieser Lösung eine concentrirte wässrige Lösung von 20 g CrO_3(4 At. O) tropfenweise zugefügt. Die Reaction verlief nicht besonders schnell, obwohl das Reactionsgemisch auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Natürlich geht sie unter diesen Umständen zu weit, und während der eine Theil des Alkohols unangegriffen bleibt, wird der angegriffene Theil zu niedrigeren Oxydationsstufen aboxydirt. Nachdem der Kolbeninhalt neutralisirt worden war, wurden davon neutrale Oxydationsproduckte mit Wasserdampf abgeblasen und mit Semicarbazidchlorhydrat in Eisessiglösung nach üblicher Methode auf Semicarbazon verarbeitet. Bei der Krystallisation des entstandenen Niederschlages (ca. 3.8 g) aus Essigäther erwies sich sofort, dass wir hier mit zwei Semicarbazonen zu thun haben. Das eine krystallisirte in feinen Nädelchen, die ganz dem Camphersemicarbazon ähnlich waren, und schmolz bei 231°. Durch Erwärmen mit H_2SO_4 wurde aus diesem Semicarbazon Campher von dem Schmp. 173° regenerirt. Das Oxim dieses Ketons schmolz bei 117.5° und besass die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}NOH$.

0.1951 g Sbst.: 0.5112 g CO_2, 0.1809 g H_2O.

Ber. C 71.86, H 10.18.

Gef. » 71.46, » 10.30.

Neben diesem Carbazon wurde noch ein anderes beobachtet, das in schönen glänzenden Blättchen aus Essigäther ausfiel und ganz dem Semicarbazon des Camphenilons ähnlich war. Es schmolz jedoch bei 215—216°, also etwas niedriger, als das reine Semicarbazon des Camphenilons, für welches Jagelki den Schmp. 222—223° und Bouveault und Blanc[2]) sogar 243° angeben. Das aus diesem

[1]) Mit Semicarbazid lieferten die mit Wasser-Dampf abgeblasenen Producte keinen Niederschlag.

[2]) Compt. rend. 140, 94.

Semicarbazon regenerirte Keton besass einen campherartigen Geruch, war aber kein Campher, weil es bei 113—115° schmolz. Da das aus diesem Keton bereitete Oxim von einem anhaftenden Oel nicht gereinigt werden konnte, so gelang es uns weder den Schmelzpunkt zu nehmen noch die Zusammensetzung zu bestimmen. Es lässt sich also nicht entscheiden, ob wir hier mit einem einheitlichen Keton (Fenchocamphoron?), oder mit einem Gemisch von Campher und Camphenilon zu thun haben. Für eine weitere Untersuchung reichte die Substanz nicht aus, weil die Trennung der beiden Semicarbazone mit grossem Verluste verbunden war. Jedenfalls ist es merkwürdig, dass unter den Oxydationsproducten des Methylcamphenilols kein Camphenilon gefunden ist, obwohl nach dem Schema der Oxydation tertiärer Alkohole lediglich dieses Keton zu erwarten war.

Die Ergebnisse dieser Oxydation sind insofern wichtig, als es uns gelungen ist den ersten thatsächlichen Beweis zu erbringen, dass ein tertiärer Terpenalkohol sich unter Umlagerung zu einem Keton mit derselben Anzahl der Kohlenwasserstoffatome oxydiren lässt. Bekanntlich hat schon Wagner diese Vermuthung gelegentlich der Oxydation des Isoborneols ausgesprochen. Da die tertiäre Natur des Isoborneols endgültig noch nicht bewiesen ist und da dem Methylcamphenilol die Wagner'sche Isoborneolformel wahrscheinlich zukommt, so ist auch für die Erklärung der Oxydation des Methylcamphenilols zum Campher die Wagner'sche Interpretation anwendbar. Saure Producte, welche bei der Oxydation des Methylcamphenilols entstanden, waren ölig, und wegen ihrer unerquicklichen Consistenz musste man auf ihre nähere Untersuchung verzichten.

Nachdem wir uns überzeugt hatten, dass die Oxydation des Methylcamphenilols etwas anders verläuft, wie die Oxydation des Isoborneols haben wir es unternommen die beiden Camphene, welche durch Dehydration aus diesen Alkoholen entstehen, in derselben Hinsicht zu vergleichen. Im Gegensatz zu dem »Camphen aus Isoborneol«, welches aus isomeren Kohlenwasserstoffen entsteht und verschiedene den beiden ungesättigten Kohlenwasserstoffen entsprechende Oxydationsproducte liefert, sollte von vornherein das Camphen aus Methylcamphenilol einheitlich sein und sich nur zu Camphenglykol, Camphenylsäure und Camphenilon oxydiren lassen. Die Vermuthung entspricht der Wirklichkeit jedoch nicht vollkommen, wie aus dem Folgenden ersichtlich ist.

Methylcamphenilol wurde mit 30-procentiger Schwefelsäure dehydratirt und das daraus entstandene Camphen über Natrium destillirt. Der Siedepunkt lag bei 157—158°, also etwas tiefer, als der des Camphens aus Isoborneol. Die Oxydation wurde mit Kaliumper-

manganat (3 At. O) in wässriger Lösung ausgeführt. Aus 10 g Camphen wurde neben dem Camphenilon, welches mit dem unangegriffenen Camphen abgeblasen und mit Hilfe des Semicarbazids nachgewiesen wurde, ca. 2 g Camphenilsäure erhalten, die bei 172° schmolz und die richtige Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_3$ besass.

0.1605 g Sbst.: 0.3826 g CO_2, 0.1257 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_3$. Ber. C 65.22, H 8.69.
Gef. » 65.01, » 8.70.

Nach der Isolirung der Camphenylsäure blieb eine nicht erhebliche Menge von einem Oel zurück, das nach einigen Tagen zum Theil erstarrte. Die vom Oele getrennten Krystalle wurden aus Wasser umkrystallisirt und schmolzen zwischen 110—120°. Der Schmelzpunkt einer kleinen Portion, die mit Salpetersäure erwärmt und dann umkrystallisirt wurde, war der der Camphencamphersäure (136°); die Krystalle waren auch den Krystallen der genannten Säure ähnlich. Es unterliegt also keinem Zweifel, dass bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffes auch die Camphencamphersäure entsteht, obwohl das aus der nicht mit Salpetersäure gereinigten Portion der Säure bereitete Silber-Salz einen etwas zu niedrigen Silbergehalt zeigte (51.43 pCt. statt 52.17 pCt.). Die Menge der Camphencamphersäure tritt also gegen die der Camphenylsäure sehr zurück, während bei der Oxydation des Camphens aus Isoborneol das Verhältniss gerade umgekehrt ist. Daraus schliessen wir, dass die quantitative Zusammensetzung der beiden Camphene aus Isoborneol und Methylcamphenilol verschieden ist, obwohl die Componenten dieselben zu sein scheinen.

Die Entstehung der beiden Säuren aus dem Camphen aus Methylcamphenilol ist in Anbetracht der oben angeführten Umlagerung des Methylcamphenilols bei der Oxydation nicht befremdend.

Ferner haben wir beobachtet, dass Camphen aus Methylcamphenilol sich leicht nach der Walbaum'schen Reaction in Isobornylacetat umwandeln lässt. 1 g Camphen wurde mit 3 g Eisessig und etwas Schwefelsäure bei 60° erwärmt. Das isolirte Acetat lieferte nach dem Verseifen das wahre Isoborneol (Schmp. 212°). Damit ist also ein Kreisprocess geschlossen:

Isoborneol → Camphen → Camphenilon
↓
Methylcamphenilol → Camphen → Isoborneol.

Warschau, 16. Juni 1905.

430. N. Menschutkin: Ueber den Einfluss indifferenter Lösungsmittel bei der Alkylirung organischer Basen.

(Eingegangen am 26. Juni 1905.)

Unter diesem Titel findet sich im Aprilhefte der Berichte [1]) die Abhandlung der HHrn. A. Pinner und A. Franz, welche, zur Klarlegung der Frage, einiger Besprechung meinerseits bedarf.

Ueber das nämliche Thema enthalten die Berichte, sowie andere chemische Journale, seit 1895, meine Abhandlungen, von denen ich nur folgende zunächst anführe: 1. Zur Chemie des Stickstoffs: über die Bildungsgeschwindigkeiten der Amine und der Alkylammoniumsalze (Zeitschr. für physikal. Chem. 17, 194 [1895]; 2. Zur Kenntniss der aliphatischen Kohlenstoffketten: Umsetzungsgeschwindigkeiten der primären Amine mit Bromallyl (diese Berichte 30, 2775 [1897]; 3. Zur Frage über den Einfluss chemisch indifferenter Lösungsmittel auf die Reactionsgeschwindigkeiten (Zeitschr. für physikal. Chem. 34, 157 [1900]). Keine einzige von diesen Arbeiten ist in der Abhandlung der HHrn. A. Pinner und A. Franz berücksichtigt. Zwar findet sich einmal mein Name erwähnt, aber die angeführte Abhandlung »über den Einfluss chemisch-indifferenter Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit chemischer Reactionen« (citirt nach dem Referat in diesen Berichten 23, Ref. 620 [1890]) steht in keinem directen Zusammenhang mit der Alkylirung organischer Basen.

Obgleich garnicht erwähnt, decken doch meine Abhandlungen das ganze Arbeitsfeld der Abhandlung der HHrn. A. Pinner und A. Franz, wie aus folgenden Zeilen ersichtlich wird.

Im Anfang ihrer Abhandlung besprechen die HH. Verfasser den Hergang der Einwirkung der Alkylhalogene auf verschiedene Amine. Dieselbe Frage ist von mir in der ersten der angeführten Abhandlungen vollständig und systematisch erörtert (S. 198—203), und z. B. sind die freien tertiären Basen unmittelbar nach der Gleichung:

$$2\,RNH + R'Halg = R.NH_2.HHalg + RR'N$$

erhalten.

Sodann gehen die HH. Verfasser zur Untersuchung der Einwirknng der Halogenalkyle auf Piperidin, Dipropylamin, Aethylamin, Amylamin, Benzylamin über. Alle diese Amine waren auch von mir betreffs ihrer Alkylirung quantitativ untersucht. So werden im Jahre 1895 die HH. Verfasser die Untersuchung über die Einwirkung von Bromallyl (und anderer Alkylhalogene) auf Piperidin in Benzollösung finden, ferner die Eigenschaften des Allylpiperidins, sogar die Er-

[1]) Diese Berichte 38, 1539 [1905].

wähnung, dass Ladenburg sich vergeblich bemüht hat, diese Verbindung darzustellen. In derselben Abhandlung ist Dipropylamin untersucht und Allyldipropylamin rein der obigen Gleichung gemäss dargestellt. Was die Einwirkung der Halogenalkyle auf primäre Amine betrifft, so können die Herren Verfasser in der Abhandlung vom Jahre 1895, sowie in derjenigen vom Jahre 1897, eine vollständigere Untersuchung als die ihrige vorfinden. Was nun den Einfluss der indifferenten Lösungsmittel auf die Alkylirung der Basen betrifft, so sind von mir die meisten Basen in Benzol- oder Aceton-Lösung untersucht; in der dritten meiner angeführten Abhandlungen sind zu diesen Lösungsmitteln noch Propylalkohol, Bromnaphtalin und Acetophenon hinzugefügt. Für mich bot die Abhandlung der HHrn. A. Pinner und A. Franz kaum etwas Neues, und ich schliesse diese Notiz mit ihren eigenen Worten, »wie wenig die Umstände der Alkylirung der Basen bis jetzt von den meisten Forschern berücksichtigt werden«.

St. Petersburg, Sosnovka, Polytechnikum.

---

431. P. Pfeiffer: Beitrag zur Kenntniss der Hydrolyse des Zinnchlorids und Zinnbromids. I.

(Eingegangen am 26. Juni 1905.)

So häufig auch in den letzten Jahren die Hydrolyse der Zinntetrahalogenide experimentell untersucht worden ist, so scheint es doch noch nicht gelungen zu sein, wohldefinirte Uebergangsglieder zwischen den Zinnhalogeniden und der Zinnsäure aufzufinden, sodass der Verlauf der Hydrolyse gewöhnlich so dargestellt wird, dass direct aus Zinntetrachlorid und Zinntetrabromid Zinnsäure entsteht. Im folgenden soll nun zunächst gezeigt werden, dass es auf einfache Weise gelingt, ein intermediär auftretendes, gut krystallisirtes Oxyhalogenid zu gewinnen; im Anschluss daran wird dann eine von der üblichen Ansicht abweichende Auffassung über den Verlauf der Zinnsalzhydrolyse entwickelt werden.

Löst man Zinntetrachlorid in Wasser auf, äthert die entstandene Lösung aus und lässt die vorher getrocknete ätherische Schicht verdunsten, so hinterbleibt eine krystallinische weisse Masse. Diese krystallisirt man am einfachsten derart um, dass man sie in absolutem Aether auflöst und die filtrirte ätherische Lösung dann mit Ligroïn überschichtet; in kurzer Zeit beginnt eine reichliche Krystallisation farbloser, compacter, durchsichtiger Krystalle, die zerfliesslich sind und sich in Wasser klar lösen. Wie die Analyse ergiebt, be-

sitzen sie das Atomverhältnis Sn : Cl = 1 : 3, sodass also $SnCl_3OH$ vorliegt und zwar, wie die weitere Untersuchung zeigt, in Form eines Wasser- und Aether-Additionsproductes der einfachen Formel: $SnCl_3(OH) + H_2O + (C_2H_5)_2O$.

Wird der analoge Versuch mit Zinntetrabromid durchgeführt, so gewinnt man ein gut krystallisirtes Zinnoxybromid der entsprechenden Formel: $SnBr_3(OH) + H_2O + (C_2H_5)_2O$.

Dass in diesen krystallinischen Körpern in der That die gesuchten Zwischenproducte der hydrolytischen Spaltung vorliegen, geht daraus hervor, dass man die grössten Ausbeuten erhält, wenn man die frisch bereiteten Zinnhalogenidlösungen ausäthert, dass hingegen die Ausbeuten um so geringer werden, je älter die Lösungen sind.

So ergiebt z. B. eine 25-procentige Lösung von Zinntetrachlorid bei sofortigem Ausäthern, berechnet auf 100 g Ausgangsmaterial, 9.6 g rohes Oxychlorid, nach 2 Stunden noch 4.8 g; nach 6 Stunden ist die Ausbeute auf 1.2 g gesunken. Aus einer 50-procentigen Zinnchloridlösung können durch sofortiges Ausäthern etwa 29 g Oxychlorid gewonnen werden, nach 2 Stunden nur noch 20 g (ebenfalls berechnet auf 100 g Zinnchlorid). In ihrer Zusammensetzung unterscheiden sich die einzelnen Rohproducte nur wenig von einander, dem Oxychlorid ist immer ein gewisser Procentsatz an Zinntetrachlorid beigemengt.

Hiernach sind also $SnCl_3OH$ und $SnBr_3OH$ die ersten fassbaren Producte der Zinnchlorid- resp. Zinnbromid-Hydrolyse, die dann allmählich, wohl durch Zwischenstufen hindurch, in Zinnsäure übergehen. Für die theoretische Deutung der Zinnsalzhydrolyse von besonderer Wichtigkeit ist nun die Thatsache, dass die Alkoholyse der Zinnhalogenide durchaus parallel verläuft dem ersten Stadium der Hydrolyse. Wie schon G. Fischer[1]) vor längerer Zeit gefunden hat, entsteht durch Einwirkung von Aethylalkohol auf Zinntetrachlorid das Alkoholat $SnCl_3OC_2H_5 + C_2H_5OH$. Diese Beobachtung ist dann später von A. Werner und P. Pfeiffer[2]) bestätigt worden. Letztere fanden weiterhin, dass Zinntetrabromid mit Alkohol einen ähnlich zusammengesetzten Körper giebt. Da aber von dieser Substanz bisher nur einige Zinnbestimmungen vorlagen und sie auch nur in Form eines weissen Pulvers erhalten worden war, so wurde ihre Darstellung wiederholt. Durch Umkrystallisiren aus heissem absolutem Alkohol konnten ziemlich grosse, farblose, glänzende Blättchen erhalten werden, deren Zusammensetzung auf die auch schon von Werner und Pfeiffer angegebene Formel $SnBr_3OC_2H_5 + C_2H_5OH$ stimmte.

---

[1]) Monatsh. für Chem. 5, 427. [2]) Zeitschr. für anorgan. Chem. 17, 82.

Wir sehen also, dass entsprechend dem Ersatz eines Halogenatoms durch die OH-Gruppe bei der Hydrolyse, bei der Alkoholyse ein Halogenatom durch den Alkoholrest OC_2H_5 substituirt wird, sodass also in der That Hydrolyse und Alkoholyse analog verlaufende Vorgänge sind, die man zweckmässig auf gleicher Grundlage erklärt.

Berücksichtigt man nun, dass Zinntetrachlorid kein Elektrolyt ist, und dass Alkohol nur geringes elektrolytisches Dissociationsvermögen für gelöste Körper besitzt, so wird der Versuch nahe gelegt, den wesentlichen Verlauf der Alkoholyse, mithin auch den der Hydrolyse, als einen rein chemischen Vorgang aufzufassen, also ohne Zuhülfenahme von Ionenreactionen zu deuten. Die einfachste Beschreibung der eintretenden Vorgänge, und zwar auf Grund der Coordinationslehre, ist etwa folgende:

Bringt man mit Zinntetrachlorid oder Zinntetrabromid Körper, wie Wasser, Alkohole, Aether, Pyridin, Alkylsulfide, Salzsäure u. s. w. zusammen, so werden sich zunächst reine Anlagerungsverbindungen des Typus $\left[Sn\begin{smallmatrix}Cl_4\\a_x\end{smallmatrix}\right]$ resp. $\left[Sn\begin{smallmatrix}Br_4\\a_x\end{smallmatrix}\right]$ bilden, indem die am Zinnatom vorhandenen freien Coordinationsstellen mehr oder minder vollständig ausgefüllt werden. Die so entstehenden Verbindungen sind dann stabil, wenn sich keine Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure abspalten kann, wie z. B. die Additionsproducte: $Sn\begin{smallmatrix}Cl_4\\OR_2\end{smallmatrix}$, $Sn\begin{smallmatrix}Cl_4\\(SR_2)_2\end{smallmatrix}$, $Sn\begin{smallmatrix}Br_4\\(SR_2)_2\end{smallmatrix}$, $Sn\begin{smallmatrix}Cl_4\\(NC_5H_5)_2\end{smallmatrix}$ u. s. w. zeigen[1]); anders hingegen liegen die Verhältnisse bei den Wasser- und Alkohol-Anlagerungen. Lässt man Zinntetrachlorid oder -bromid z. B. mit Wasser reagiren, so entstehen ebenfalls primär die den Pyridin-, Aether- und Sulfid-Additionen entsprechenden Zinnhalogenidhydrate. Diesen Hydraten sprechen wir aber die Tendenz zu, bei Gegenwart von überschüssigem Wasser Salzsäure resp. Bromwasserstoffsäure abzuspalten[2]), etwa nach den Gleichungen:

$$Sn\begin{smallmatrix}Cl_4\\(OH_2)_x\end{smallmatrix} \longrightarrow Sn\begin{smallmatrix}Cl_3\\OH\\(OH_2)_{x-1}\end{smallmatrix}; \quad Sn\begin{smallmatrix}Br_4\\(OH_2)_x\end{smallmatrix} \longrightarrow Sn\begin{smallmatrix}Br_3\\OH\\(OH_2)_{x-1}\end{smallmatrix},$$

d. h. es tritt Hydrolyse ein. Durch Wiederholung dieses Processes entsteht schliesslich Zinnsäure. Ganz entsprechend müssen wir die Alkoholeinwirkung auffassen; auch hier wird der primäre Vorgang in

---

[1]) Ueber die Auffassung dieser Molekülverbindungen als reine Additionsverbindungen ohne Einlagerungen siehe die Arbeit von Werner u. Pfeiffer: Zeitschr. für anorgan. Chem. 17, 82.

[2]) Ebenso beim Erhitzen der festen Producte.

einer Addition bestehen[1]), der dann secundär erst die Salzsäure- resp. Bromwasserstoff-Abspaltung folgt, etwa nach dem Schema:

$$SnCl_4 \longrightarrow Sn^{Cl_4}\left(O{<}^{H}_{C_2H_5}\right)_2 \longrightarrow Sn \begin{matrix} Cl_3 \\ OC_2H_5 \\ O{<}^{H}_{C_2H_5} \end{matrix}.$$

Durch diese hier kurz skizzirten Anschauungen gelingt es vor allem, den Verlauf der Einwirkung der verschiedenartigsten Stoffe auf die Zinnhalogenide unter einen einheitlichen Gesichtspunkt zu bringen.

Die Versuche zur Hydrolyse und Alkoholyse der Zinnhalogenide werden fortgesetzt. Ferner soll noch näher untersucht werden, ob die aufgefundenen hydrolytischen Spaltungsproducte in Beziehung stehen zu der Säure $\left[Sn \begin{matrix} Cl_3 \\ (OH)_3 \end{matrix}\right]H_2$, die ein Uebergangsglied darstellen würde zwischen der Zinnchlorwasserstoffsäure $[SnCl_6]H_2$ und der Zinnsäure, die nach den schönen Arbeiten von Bellucci und Parravano[2]) als $[Sn(OH)_6]H_2$ aufzufassen ist.

Experimentelles.

1. Hydrolyse von Zinntetrachlorid.

Die Darstellung des Oxychlorids ist schon weiter oben angegeben worden; zweckmässig äthert man eine frische 50-procentige Lösung von Zinntetrachlorid aus, die man durch Lösen von Zinntetrachlorid in Wasser unter äusserer Kühlung mit Eis bereitet.

Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium ist nicht unbedingt erforderlich. Sollte das nach dem ersten Umkrystallisiren aus Aether-Ligroïn erhaltene Product noch kein exactes Atomverhältniss Sn : Cl = 1 : 3 geben, so genügt nochmaliges Lösen in Aether und Versetzen der ätherischen Lösung mit Ligroïn, um ein völlig analysenreines, krystallisirtes, farbloses Product zu erhalten. An freier Luft ist die Substanz zerfliesslich; in Wasser ist sie völlig klar löslich, ebenso löst sie sich leicht in Aether, dagegen ist sie fast unlöslich in Ligroïn. Ihr Schmelzpunkt beträgt etwa 160°, jedoch beginnt sie sich schon vorher zu zersetzen. Wird die Substanz trocken erhitzt, so entweichen Ströme von Aether; löst man sie in wenig Wasser, so scheidet sich darauf sofort eine Aetherschicht ab.

0.2658 g Sbst.: 0.1196 g SnO_2, 0.3434 g AgCl. — 0.3149 g Sbst.: 0.1401 g SnO_2, 0.4066 g AgCl. — 0.2154 g Sbst.: 0.1100 g CO_2. — 0.2664 g Sbst.: 0.1378 g CO_2, 0.0924 g H_2O.

---

[1]) In diesem Falle ist bisher das primäre Additionsproduct noch nicht bekannt; wie vorläufige Versuche gezeigt haben, wird es sich aber auch hier isoliren lassen. [2]) Zeitschr. für anorgan. Chem. 45, 142.

$SnCl_3.OH + H_2O + (C_2H_5)_2O$.

Ber. Sn 35.48, Cl 31.89, C 14.37, H 3.89.

Gef. » 35.46, 35.03, » 31.95, 31.94, » 13.92, 14.11, » 3.85.

2. Hydrolyse von Zinntetrabromid.

Die Darstellung von $SnBr_3OH + H_2O + (C_2H_5)_2O$ ist durchaus analog der des Chlorkörpers, nur darf in diesem Falle die ätherische Schicht nicht längere Zeit mit Chlorcalcium getrocknet werden, indem dann theilweiser Ersatz von Brom durch Chlor stattfindet. Das basische Bromid bildet compacte, durchsichtige, farblose Krystalle, die an der Luft bald zerfliessen; zur Analyse werden sie über Phosphorpentoxyd getrocknet. In Wasser sind sie klar löslich, ebenso in Alkohol, Aether und Essigester, dagegen sind sie unlöslich in Ligroïn, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Bei etwa 110° schmelzen sie unter Zersetzung.

0.6206 g Sbst.: 0.1994 g SnO_2, 0.7494 g AgBr. — 0.2334 g Sbst.: 0.0754 g SnO_2, 0.2836 g AgBr. — 0.3470 g Sbst.: 0.1282 g CO_2, 0.0850 g H_2O.

$SnBr_3.OH + H_2O + (C_2H_5)_2O$.

Ber. Sn 25.35, Br 51.34, C 10.27, H 2.78.

Gef. » 25.3, 25.44, » 51.38, 51.66, » 10.08, » 2.70.

3. Alkoholyse von Zinntetrabromid.

Man giebt zu etwa 8 g absolutem Alkohol in kleinen Portionen 20 g Zinntetrabromid; hierbei tritt eine heftige Reaction ein, indem sich die Flüssigkeit stark erhitzt und schwach gelb färbt. Dann erwärmt man die Masse noch etwa 2 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade und lässt die entstandene klare Lösung erkalten. In kurzer Zeit beginnt eine reichliche Ausscheidung schöner glänzender, farbloser Blättchen, die das alkoholytische Spaltungsproduct darstellen, und so direct analysenrein erhalten werden. Die Krystalle schmelzen unter Zersetzung gegen 160°. In Alkohol und Aether sind sie gut löslich, nicht dagegen in Wasser, mit dem sie bald Zinnhydroxyd abscheiden.

0.2570 g Sbst.: 0.0864 g SnO_2, 0.3228 g AgBr. — 0.3150 g Sbst.: 0.1164 g CO_2, 0.0610 g H_2O.

$SnBr_3.OC_2H_5 + C_2H_5OH$. Ber. Sn 26.34, Br 53.39, C 10.68, H 2.45.

Gef. » 26.47, » 53.47, » 10.08, » 2.15.

Die orientirenden Versuche zu dieser Arbeit wurden mit Hrn. K. Schnurmann durchgeführt. Bei der Reindarstellung und Analyse der Körper erfreute ich mich der Unterstützung von Hrn. P. Koch.

Zürich, Chemisches Universitäts-Laboratorium im Juni 1905.

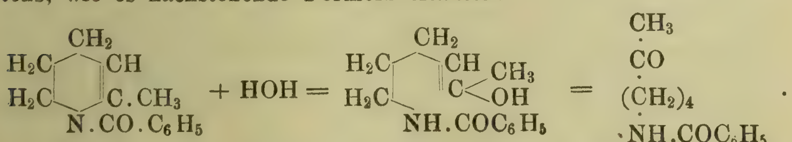
432. A. Lipp und E. Widnmann: Ueber die Einwirkung des Formaldehyds auf *N*-Methyl-Δ^2-tetrahydropikolin. II. Mittheilung: *N*-Methyl-β-Acetopiperidin (*N*-Methyl-β-Piperyl-Methylketon).

(Eingegangen am 26. Juni 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

In der ersten Mittheilung [1]) zeigten wir, dass bei der in der Ueberschrift erwähnten Reaction eine Verbindung entsteht, die durch mehrere aufeinander folgende Vorgänge schliesslich in *N*-Methyl-β-Aethylpiperidin übergeht. Es muss daher bei dieser Condensation der Substituent CH_2OH in der β-Stellung des Piperidinringes eintreten und nicht in der α-Stellung, wie der Eine [2]) von uns früher annahm. Die Frage, ob dabei ein αβ-Derivat oder ein Abkömmling des Pyridins mit nur einer Seitenkette in der β-Stellung entsteht, wurde offen gelassen. Ferner wurde in der erwähnten Abhandlung hervorgehoben, dass nach Ladenburg [3]) bei dieser Reaction ein *N*-Methyl-α-Δ^2-tetrahydropikolin-β-alkin, also ein αβ-Derivat des Pyridins sich bilde, das dann durch die erwähnte Aufeinanderfolge von Reactionen *N*-Methyl-β-Aethylpiperidin liefere. Auch wiesen wir schon darauf hin, dass bei dieser Annahme Ladenburg's namentlich der Reactionsverlauf bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf das *N*-Methyl-αβ-äthylenpiperidin unverständlich bleibt.

Unsere weiteren Versuche führten uns nun zu einer ganz anderen Auffassung der Einwirkung des Formaldehyds auf *N*-Methyltetrahydropikolin, worüber wir im Folgenden uns zu berichten erlauben.

Schon früher wurde von dem Einen [4]) von uns beobachtet, dass beim Benzoyliren des Tetrahydropikolins nicht das erwartete Benzoylproduct dieser Base entsteht, sondern eine Verbindung, welche aus dem benzoylirten Tetrahydropikolin durch Wasseraufnahme unter Aufspaltung des Pyridinringes sich ableitet, das Benzoylderivat eines Ketons, wie es nachstehende Formeln erläutern:



Damals wurde die Ansicht ausgesprochen, dass eine derartige Aufspaltung des Pyridinringes erst durch den Eintritt der negativen Benzoylgruppe in das Molekül bedingt werde. Desgleichen wurde

[1]) Diese Berichte 38, 2276 [1905].
[2]) Ann. d. Chem. 294, 135.
[3]) Ann. d. Chem. 301, 117.
[4]) Ann. d. Chem. 289, 198.

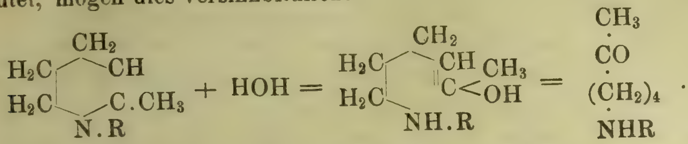
ebenfalls schon früher die Beobachtung gemacht [1]), dass sich Anilin ganz analog zum Brombutylmethylketon verhält wie das Methylamin, dass es mit demselben bromwasserstoffsaures *N*-Phenyl-tetrahydropikolin bildet. Wird aber aus diesem Salz die Base abgeschieden, so tritt eine tiefergehende Veränderung — eine Aufspaltung des Pyridinringes unter Anlagerung der Wasserbestandtheile — ein und es entsteht Phenylamidobutyl-methylketon. Kommt Letzteres mit Säuren zusammen, so entstehen Salze des *N*-Phenyltetrahydropikolins und nicht, wie man erwarten sollte, des Amidoketons, es findet also hierbei unter Wasseraustritt wieder Ringschluss statt. Auch dieses Verhalten wurde dem Einfluss der negativen Phenylgruppe zugeschrieben. Es zeigt daher das Phenylamidobutylmethylketon bei der Salzbildung ein ganz ähnliches Verhalten wie das Cotarnin und Hydrastinin, welche gleichfalls unter Wasserabspaltung und Bildung eines theilweise hydrirten Pyridinringes Salze liefern, worauf zuerst Roser [2]) hinwies. Beim Freimachen dieser Basen aus ihren Salzen wird der Pyridinring unter Wasseraufnahme wieder gesprengt, und es entsteht der entsprechende Aldehyd, Cotarnin oder Hydrastinin, während aus den Salzen des *N*-Phenyltetrahydropikolins beim Versetzen mit einer Base ein Keton erhalten wird. Allerdings entsteht bei der Salzbildung des Cotarnins und Hydrastinins eine Doppelbindung zwischen dem Stickstoff- und einem Kohlenstoff-Atom, während beim Phenylamidobutylmethylketon unter dieser Bedingung sich die Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen ausbildet. Bei Cotarnin und Hydrastinin findet ferner unter Wasserabspaltung Ringschluss statt bei der Reduction der Carbonylgruppe dieser Basen und zwar bildet sich dabei ein widerstandsfähigerer Piperidinring.

Es lag nun der Gedanke nahe, dass das eben erwähnte eigenthümliche Verhalten des Benzoyltetrahydropikolins und *N*-Phenyltetrahydropikolins nicht allein durch die negativen Atomgruppen Benzoyl und Phenyl bedingt sei, sondern dass dasselbe in erster Linie durch die Constitution dieser Basen begründet werde, vorzugsweise durch die Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen, von welchen das eine dem Stickstoff benachbart und noch mit einem Kohlenwasserstoffrest (CH_3) verbunden ist. Dadurch ist die Möglichkeit zur Bildung eines Ketons gegeben, ähnlich wie bei den Salzen des Cotarnins und Hydrastinins eine solche zur Entstehung eines Aldehyds. Folgende

[1]) Ann. d. Chem. 289, 234.

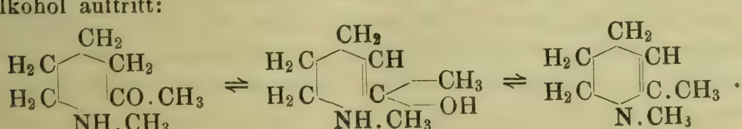
[2]) Ann. d. Chem. 249, 156 und 168. Vergleiche auch Freund, Ann. d. Chem. 271, 311.

Formeln, worin R Wasserstoff oder ein kohlenstoffhaltiges Radical bedeutet, mögen dies versinnbildlichen:



Ohne Zweifel wird auch das Radical, welches mit dem Stickstoff verbunden ist, bei diesen Reactionen einen bestimmten Einfluss ausüben, aber es wird nicht allein maassgebend für ihren Verlauf sein. Während nämlich das *N*-Phenyltetrahydropikolin als solches überhaupt nicht hergestellt werden konnte, sondern nur das entsprechende Keton, lässt sich das Tetrahydropikolin leicht gewinnen, indessen konnte das sich davon ableitende Keton nicht isolirt werden. Es verhalten sich also beide Verbindungen, von welchen die eine Phenyl, die andere Wasserstoff am Stickstoff enthält, wesentlich verschieden. Man darf aber wohl annehmen, dass die wässrige Lösung des Tetrahydropikolins gemäss dem Verhalten beim Benzoyliren das entsprechende Keton enthält, das aber schon beim Abscheiden mit Aetzkali unter Wasserabspaltung und Ringschluss in Tetrahydropikolin übergeht, ähnlich wie bei der Salzbildung. Sobald die Doppelbindung im Pyridinring durch Reduction aufgehoben wird, hört auch die Labilität der Verbindung auf; bei den von dem Einen von uns aus dem Tetrahydropikolin und seinen Homologen [1]) hergestellten Piperidinderivaten ist eine solche Aufspaltung des reducirten Ringes nicht mehr zu beobachten. Daher darf wohl dieses eigenthümliche Verhalten der Tetrahydropyridine, wie schon hervorgehoben, vorzugsweise der darin enthaltenen Doppelbindung zugeschrieben werden.

Aehnlich wie das Tetrahydropikolin und sein am Stickstoff phenylirtes Homologe werden sich auch die übrigen Homologen verhalten. Wir dürfen daher auch von dem *N*-Methyltetrahydropikolin annehmen, dass es in verdünnter, wässriger Lösung nicht als theilweise hydrirtes Pyridinderivat, sondern als Keton enthalten ist. Beim Versetzen einer solchen Lösung mit Aetzkali, also beim Abscheiden und Entwässern geht das Keton wieder in das Pyridinderivat über, ebenso wie bei der Salzbildung. Wir haben daher die folgenden wechselseitigen Beziehungen beider Verbindungen, wobei intermediär ein ungesättigter Alkohol auftritt:



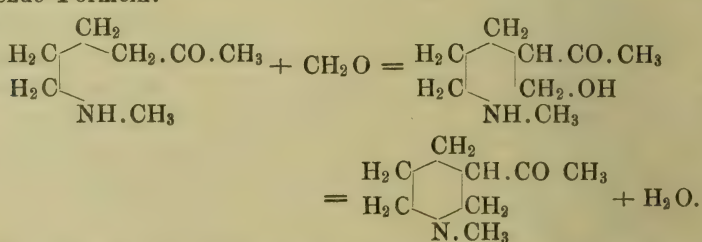
[1]) Ann. d. Chem. **289**, 198.

Damit steht auch die Thatsache in Einklang, dass das *N*-Methyltetrahydropikolin beim Zusammenbringen mit Wasser sich nur allmählich auflöst, obgleich es in grosser Menge darin löslich ist. Es bleibt zuerst einige Zeit als Oel neben dem Wasser bestehen, und erst nach und nach findet völlige Lösung unter Wärmeentwickelung statt.

Wenn nun eine solche Lösung nicht *N*-Methyltetrahydropikolin, sondern das entsprechende Keton enthält, so wird der Formaldehyd ganz ähnlich darauf einwirken, wie dies Tollens und seine Mitarbeiter bei den Untersuchungen über das Verhalten dieses Aldehyds zu Aceton und verschiedenen Ketoverbindungen bei Anwesenheit einer Base, nämlich Calciumhydroxyds, festgestellt haben.[1])

Es wird zunächst ein Wasserstoffatom der dem Carbonyl benachbarten Methylengruppe durch Methylol (.CH_2OH) ersetzt werden, hierauf findet unter Wasserabspaltung Bildung eines Piperidinringes statt, der dann widerstandsfähig und nicht mehr so leicht aufspaltbar ist. Damit scheint die Einwirkung des Formaldehyds auf *N*-Methyltetrahydropikolin beendigt zu sein; wenigstens wurde bis jetzt nicht beobachtet, dass mehrere Methylolgruppen in das Molekül eintreten, während die Reaction in den von Tollens und seinen Mitarbeitern studirten Fällen, wo eine solche Ringbildung ausgeschlossen ist, sich wiederholt, bis alle Wasserstoffatome an den mit dem Carbonyl verbundenen Kohlenstoffatomen durch die Methylolgruppe ersetzt sind und ausserdem die Carbonylgruppe auch noch reducirt wird.

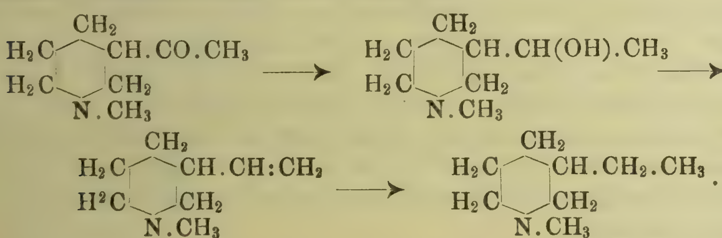
Die Reactionen finden schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht statt. Damit wird eine bei der Einwirkung des Formaldehyds auf *N*-Methyltetrahydropikolin bis jetzt auffallende Thatsache, nämlich die Leichtigkeit, womit beide Verbindungen auf einander reagiren, verständlich. Den dabei stattfindenden Reactionsverlauf veranschaulichen folgende Formeln:



Es entsteht also nicht ein Tetrahydropyridin-, sondern ein Piperidin-Derivat mit einem Substituenten in der β-Stellung, *N*-Methyl-β-Acetopiperidin oder *N*-Methyl-β-Piperylmethylketon. Dadurch wird auch das Verhalten der neuen Base leicht erklärlich, während es nach der erwähnten Annahme Ladenburg's unverständlich blieb.

[1]) Ann. d. Chem. 276, 69, 79, 82; 289, 46.

Die von dem Einen von uns beschriebenen Tetrahydropikoline werden nämlich beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure leicht reducirt[1]), das durch Einwirkung von Formaldehyd auf *N*-Methyltetrahydropikolin erhaltene Condensationsproduct dagegen nicht. Dieses verschiedene Verhalten ist bei Annahme der früher von dem Einen von uns, sowie der von Ladenburg vorgeschlagenen Constitution wenigstens sehr auffallend, wird aber leicht verständlich, wenn *N*-Methyl-β-Acetopiperidin vorliegt. Auch das übrige Verhalten dieser Base und ihrer Abkömmlinge wird völlig klar, besonders das Verhalten zu Natrium und Alkohol, die Wasserabspaltung aus der dabei entstandenen Base, sowie die Ueberführung der bei letzterem Vorgang erhaltenen Verbindung in *N*-Methyl β-Aethylpiperidin. Nachstehende Formeln veranschaulichen diese Reactionen:



Folgende Versuche sollen den Beweis für die Richtigkeit der eben entwickelten Anschauungen erbringen.

I. In der wässrigen Lösung des *N*-Methyltetrahydropikolins befindet sich eine Base mit einer Carbonylgruppe.

Benzoyl-*N*-Methylamidobutyl-methylketon, $CH_3.CO.(CH_2)_4\,N{<}^{CO.C_6H_5}_{CH_3}$. Das *N*-Methyl-tetrahydropikolin lässt sich in wässriger Lösung benzoyliren; daher kann in dieser Lösung nicht die Base als solche enthalten sein, sondern es muss sich darin das entsprechende Keton, das *N*-Methylamidobutylmethylketon befinden, welches am Stickstoff ein durch die Benzoylgruppe ersetzbares Wasserstoffatom enthält.

Die Benzoylverbindung wird erhalten, wenn man die wässrige Lösung des *N*-Methyltetrahydropikolins nach Schotten-Baumann behandelt. Es bildet ein dickes, farbloses Oel, das auch beim Abkühlen auf —12° nicht fest wurde. In kaltem Wasser ist es sehr wenig löslich, doch reagirt die entstandene Lösung alkalisch. In Alkohol und Aether löst es sich leicht auf. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmen gut auf obige Formel. Wird die Benzoylverbindung mit Salzsäure auf dem Wasserbad eingedampft, so findet

[1]) Vergl. Ladenburg, Ann. d. Chem. 304, 54.

keine Zersetzung statt; auch beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100° ist sie beständig, erst bei 140—150° wird sie glatt in Benzoësäure und salzsaures *N*-Methyltetrahydropikolin zersetzt. Erstere wurde durch Krystallform und Schmelzpunkt, Letzteres durch Herstellen des Goldsalzes identificirt. Die Benzoylverbindung liefert das

$$\text{Oxim } CH_3.\underset{\displaystyle NOH}{\overset{}{\ddot{C}}}.(CH_2)_4N{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.C_6H_5}{CH_3}},$$

enthält daher eine Carbonylgruppe. Wird sie nämlich mit der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins in alkoholisch-wässriger Lösung unter Zusatz der äquivalenten Menge Natriumcarbonats auf dem Wasserbad eine halbe Stunde erwärmt und hernach der Alkohol verdunstet, so kann mit alkoholfreiem Aether ein gelbes Oel ausgezogen werden, das nach längerem Stehen im Vacuum die obige Zusammensetzung besitzt. In Alkohol und Aether ist es sehr leicht löslich, in Wasser unlöslich. Fehling'sche Lösung wird davon auch beim Kochen nicht reducirt. In Kalilauge ist die Verbindung leicht löslich; aus dieser Lösung wird sie durch Kohlendioxyd wieder als Oel abgeschieden. Im krystallisirten Zustande konnten wir das Oxim nicht erhalten.

Auch mit Phenylhydrazin verbindet sich das Benzoyl-*N*-Methylamidobutyl-methylketon, doch war die Verbindung nicht rein zu erhalten.

Oxim des *N*-Methylamidobutyl-methylketons,

$$CH_3.\underset{\displaystyle NOH}{\ddot{C}}.(CH_2)_4NH.CH_3.$$

Bringt man die wässrige Lösung des *N*-Methyltetrahydropikolins mit der Lösung der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins zusammen, so tritt Erwärmung ein; zur Vollendung der Reaction wurde noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Verdunsten dieser Lösung über Schwefelsäure schied sich das salzsaure Oxim nur in undeutlich krystallinischen Massen aus und war nur schwer rein zu erhalten, weshalb mit der berechneten Menge von Natriumcarbonat das Oxim freigemacht, die Lösung in gelinder Wärme eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen wurde. Da dieser Auszug nicht chlorfrei war, wurde er neuerdings eingedampft und nun die rückständige Masse mit alkoholfreiem Aether extrahirt. Aus der ätherischen Lösung erhält man schön ausgebildete Täfelchen von rhombischem Querschnitt, welche bei 80—81° schmelzen. In Wasser sind sie leicht zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit löslich. Aus absolutem Alkohol, worin das Oxim schwerer als in Wasser löslich

ist, erhält man gleichfalls gut ausgebildete Krystalle. In kaltem Aether ist es ziemlich schwer löslich. Es ist schwach hygroskopisch. Die Analyse bestätigt obige Formel.

Das salzsaure Salz des Oxims wurde zwar krystallisirt, aber nicht ganz rein erhalten.

Salzsaures Semicarbazon des *N*-Methylamidobutyl-methylketons, $CH_3.\underset{\cdot\cdot}{C}.(CH_2)_4.NH.CH_3.HCl$
$N.NH.CO.NH_2$

Beim Zusammenbringen einer wässrigen Lösung von salzsaurem Semicarbazid mit einer ebensolchen Lösung der äquivalenten Menge Base trat nur schwaches Erwärmen ein. Hierauf wurde die Mischung $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Verdunsten dieser Lösung über Schwefelsäure scheidet sich das salzsaure Semicarbazon des Ketons strahlig krystallinisch aus. Aus heissem absoluten Alkohol umkrystallisirt, bildet es weisse, warzige Krystallaggregate, die leicht in Wasser, schwer in heissem absoluten Alkohol und unlöslich in Aether sind. Ihre wässrige Lösung reagirt schwach sauer und reducirt in der Wärme kräftig Fehling'sche Lösung. Sie schmelzen bei 162° unter Gasentwickelung. Die lufttrockene Substanz besitzt obige Zusammensetzung.

Aus diesem Salz kann mit Natriumcarbonat das freie Semicarbazon abgeschieden werden. Man erhält es aus absolutem Alkohol in büschelförmig verwachsenen Nadeln, die in kaltem absoluten Alkohol schwer, in heissem leichter löslich sind. Sie lösen sich in Wasser sehr leicht zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit, aus welcher bei etwas erhöhter Temperatur Ammoniak entweicht. Es gelang indess nicht, das freie Semicarbazon in ganz reinem Zustand zu erhalten.

Auch mit Phenylhydrazin reagirt die wässrige Lösung des *N*-Methyltetrahydropikolins, allein die entstandene Verbindung ist sehr zersetzlich, weshalb sie nicht weiter untersucht wurde.

Nach diesen Ergebnissen kann es keinem Zweifel mehr unterliegen, dass das *N*-Methyltetrahydropikolin in wässriger Lösung nicht als solches, sondern als *N*-Methylamidobutyl-methylketon enthalten ist.

II. Das Condensationsproduct von Formaldehyd mit *N*-Methyltetrahydropikolin enthält eine Carbonylgruppe und ist *N*-Methyl-β-acetopiperidin.

Oxim des *N*-Methyl-β-acetopiperidins, $C_5H_9\underset{\cdot\cdot}{C}(CH_3)N.CH_3$
NOH

Bringt man das salzsaure Salz der Base mit der berechneten Menge von Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat in wässriger

Lösung zusammen und erwärmt 1 Stunde auf dem Wasserbade, so lässt sich nach dem Erkalten das Oxim, wenn auch etwas schwierig, mit Aether ausschütteln. Beim Umkrystallisiren aus Aether erhält man hübsche kleine Prismen, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer, in warmem leicht löslich sind; die Lösung reagirt stark alkalisch. In absolutem Alkohol sind sie leicht, weniger leicht in Aether löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 117—120°. Ueber Schwefelsäure getrocknet, besitzen sie eine Zusammensetzung, welche der obigen Formel entspricht. In Kalilauge sind sie löslich und werden aus dieser Lösung durch Kohlendioxyd wieder abgeschieden.

Phenylhydrazon des salzsauren *N*-Methyl-β-acetopiperidins,

$$\begin{array}{l} C_5H_9C(CH_3)N.CH_3.HCl \\ \quad\ddot{N}.NH.C_6H_5 \end{array}$$

Es entsteht beim einstündigen Erhitzen der salzsauren Piperidinbase in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Phenylhydrazins auf dem Wasserbade. Hierauf wurden das Lösungsmittel und das entstandene Wasser verdampft und der Rückstand mit absolutem Aether ausgezogen, um etwa überschüssiges Phenylhydrazin zu entfernen. Der mit Aether erschöpfte Rückstand wurde in heissem, absolutem Alkohol gelöst. Beim Erkalten und Verdunsten dieser Lösung scheiden sich glänzende, körnige Krystalle ab, die unlöslich in Aether, in warmem, absolutem Alkohol ziemlich leicht und leicht löslich in Wasser sind. Sie reduciren Fehling'sche Lösung auch in der Kochhitze nicht. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 201—202°, wobei sie eine braun gefärbte Flüssigkeit liefern. Die Analyse stimmt auf obige Formel.

Dieselben Krystalle wurden erhalten, als wir das freie *N*-Methyl-β-acetopiperidin mit der äquivalenten Menge Phenylhydrazin 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzten, wobei sich in dem öligen Gemenge Wassertröpfchen abschieden, hierauf die Reactionsmasse vorsichtig mit Salzsäure neutralisirten, abdampften und den Rückstand mit Aether zuerst auszogen und dann aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirten.

Das freie Phenylhydrazon war nur ölig zu erhalten und wurde nicht weiter untersucht.

Salzsaures Semicarbazon des *N*-Methyl-β-acetopiperidins,

$$\begin{array}{l} C_5H_9C(CH_3)N.CH_3.HCl \\ \quad\ddot{N}.NH.CO.NH_2 \end{array}$$

Bringt man die freie Base mit der berechneten Menge salzsauren Semicarbazids, in wenig Wasser gelöst, zusammen, so erwärmt sich das Gemisch schwach. Es wird dann noch ½ Stunde auf dem

Wasserbad erhitzt. Nach dem Eindampfen der fast neutralen Flüssigkeit auf ein kleines Volumen scheidet sich das Semicarbazonchlorhydrat krystallinisch ab, welches man mit absolutem Alkohol auswäscht. Aus der Lösung in heissem, absolutem Alkohol oder in warmem Wasser erhält man es dann beim Erkalten in wasserhellen, sechsseitigen, glänzenden Prismen oder Täfelchen, welche in Wasser leicht zu einer neutral reagirenden Flüssigkeit löslich sind. Von Aether werden sie nicht, von kaltem, absolutem Alkohol schwer, leichter aber von heissem gelöst. Die Fehling'sche Lösung wird davon auch in der Kochhitze nicht reducirt.

Die lufttrocknen Krystalle enthalten 3 Mol. Krystallwasser und schmelzen bei 184°. Ueber Schwefelsäure verlieren sie allmählich fast alles Wasser, der Rest desselben entweicht aber auch nicht im Vacuum über Schwefelsäure, sondern erst beim Erhitzen auf 100—110°. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 200—202° unter Bräunung und Gasentwickelung. Beim Stehen an der Luft nimmt sie nach und nach wieder 3 Mol. Wasser auf.

Freies Semicarbazon, $\begin{array}{l} C_5H_9C(CH_3)N.CH_3 \\ \quad\;\ddot{N}.NH.CO.NH_2 \end{array}$.

Die wässrige Lösung der salzsauren Verbindung wurde mit der zur Bindung der Salzsäure berechneten nötigen Menge von Natriumcarbonat auf dem Wasserbade abgedampft und aus dem Rückstand in einem Extractionsapparate das freie Semicarbazon mit absolutem Aether ausgezogen. Aus absolut-alkoholischer Lösung scheidet es sich in zu Drusen verwachsenen glänzenden Blättchen aus, die bei 175° ohne Zersetzung schmelzen. In kaltem Wasser lösen sie sich sehr leicht zu einer kräftig alkalisch reagirenden Flüssigkeit, ebenso sind sie in absolutem Alkohol leicht, in Aether aber schwer löslich. Die Fehling'sche Lösung reduciren sie auch in der Wärme nicht. Sie sind krystallwasserfrei und entsprechen in der Zusammensetzung obiger Formel.

Da die Base, welche bei der Einwirkung von Formaldehyd auf *N*-Methyltetrahydropikolin entsteht, ein Oxim, salzsaures Phenylhydrazon und ein Semicarbazon bildet, so darf wohl mit Bestimmtheit angenommen werden, dass sie eine Ketogruppe enthält, dass also ein Acetopiperidinderivat vorliegt.

Für diese Annahme spricht ferner die Thatsache, dass die Base mit Natriumamalgam reducirt und das Reductionsproduct mit Chromsäure wieder zum Ausgangsmaterial oxydirt werden kann.

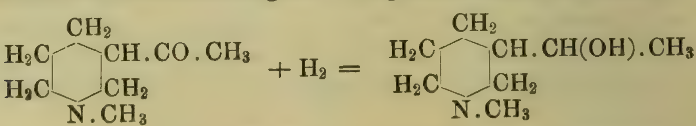
Reduction mit Natriumamalgam.

Trägt man in die wässrige Lösung des Chlorhydrats der Base allmählich die dreifache Menge des berechneten Natriumamalgams ein und neutralisirt von Zeit zu Zeit das gebildete Natriumhydroxyd mit Salzsäure, so entsteht der dem Keton entsprechende Alkohol. Nach dem Abgiessen der Lösung von dem gebildeten Quecksilber wurde sie mit Aetzkali übersättigt und mit Wasserdampf die neue Base übergetrieben. Das geruchlose Destillat wurde mit Salzsäure neutralisirt und abgedampft. Von einem Theil des hinterbliebenen Salzes stellten wir ein Goldsalz her, welches sich in warzig verwachsenen Blättchen abschied, die bei 124—125° schmolzen. In Goldgehalt und Eigenschaften stimmt dieses Salz überein mit dem Chloraurat des *N*-Methylpipekolylalkins, wie es der Eine[1]) von uns früher beschrieb.

Aus dem grösseren Theil des salzsauren Salzes machten wir die Base frei. Nach dem Trocknen mit Aetzkali ging die Hauptmenge derselben bei 214.5—216.5° über und zeigte die Eigenschaften der früher[2]) als *N*-Methylpipekolylalkin beschriebenen Verbindung. Ausserdem bildete sich auch noch eine geringe Menge einer höher siedenden Base, wohl das entsprechende Pinakon, das nicht weiter untersucht wurde[3]).

Von der destillirten Base wurde noch das Quecksilberchloriddoppelsalz gewonnen. Dasselbe schied sich aus der heissen wässrigen Lösung in kurzen Prismen bis körnigen Krystallen aus, hat die Zusammensetzung $C_7H_{14}ONCH_3.HCl.6HgCl_2$ und schmilzt bei 165° ohne sich vollständig zu verflüssigen. Es stimmt daher mit dem früher als Quecksilberdoppelsalz des *N*-Methylpipekolylalkins beschriebenen[4]) überein.

Wie zu erwarten war, ist die Reduction des *N*-Methyl-β-Acetopiperidins mit Natriumamalgam in folgender Weise verlaufen:



Es ist *N*-Methyl-β-Piperyl-Methylalkin entstanden, das früher irrthümlicher Weise als *N*-Methylpipekolykalkin bezeichnet und aufgefasst wurde. Nebenbei bildete sich auch eine geringe Menge des entsprechenden Pinakons.

---

[1]) Ann. d. Chem. 294, 143. [2]) Ann. d. Chem. 294, 141.

[3]) Vergl. Engler u. Bauer, diese Berichte 24, 2530 [1891]; Engler u. Rosumoff, diese Berichte 24, 2527 [1891]; Engler u. Majman, diese Berichte 24, 2536 [1891].

[4]) Ann. d. Chem. 294, 145.

Oxydation des *N*-Methyl-β-Piperyl-Methylalkins mit Chromsäure.

Dass die bei der Reduction mit Natriumamalgam erhaltene Base thatsächlich ein secundärer Alkohol ist, geht aus dem Verhalten bei der Oxydation mit Chromsäure hervor. Zwar führte ein Versuch, die Oxydation in Eisessiglösung mit Chromtrioxyd zu bewirken, nicht zu dem erwarteten Ziel, wohl aber sehr leicht die Oxydation in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumbichromat.

Der basische Alkohol wurde mit der berechneten Menge Schwefelsäure (1 : 3) und Kaliumbichromat zusammengebracht und, da bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung zu bemerken war, zunächst $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, dann noch $^1/_2$ Stunde auf freier Flamme gekocht. Die grün gewordene Flüssigkeit übersättigten wir mit Kalilauge und trieben die entstandene Base mit Wasserdampf ab. Aus dem mit Salzsäure angesäuerten Destillat schieden sich nach dem Concentriren beim Stehen über Schwefelsäure strahlig verwachsene Krystalle des salzsauren *N*-Methyl-β-Acetopiperidins aus, welche bei 156—157° schmelzen, wie früher angegeben[1]), und den erwarteten Chlorgehalt aufwiesen.

Das davon hergestellte Goldsalz bildet körnige Krystalle und verwachsene gelbe Blättchen, welche bei 110° zusammensintern, bei 120° schmelzen und sich bei 135° unter Gasentwickelung zersetzen, sich also verhalten, wie das seiner Zeit beschriebene Chloraurat des *N*-Methyl β-Acetopiperidins[2]).

Durch diese verschiedenen, im Vorhergehenden mitgetheilten Reactionen ist der sichere Nachweis erbracht, dass in der Base, welche bei der Einwirkung von Formaldehyd auf *N*-Methyltetrahydropikolin entsteht, eine Ketogruppe enthalten ist. Ferner haben wir in der ersten Mittheilung gezeigt, dass sich aus dieser Ketobase durch einfache Reactionen ein β-Aethylpiperidinderivat erhalten lässt. Es kann daher kein Zweifel mehr bestehen, dass das erwähnte Condensationsproduct *N*-Methyl-β-Acetopiperidin (*N*-Methyl-β-Piperylmethylketon) ist. Daher findet die Reaction weder so statt, wie der Eine[3]) von uns früher annahm, noch wie Ladenburg[4]) sie auseinandersetzte.

Die aus dem *N*-Methyl-β-Acetopiperidin bei der Reduction erhaltene Base gehört daher nicht der α- oder αβ-Reihe an, sondern ist ein β-Derivat des Piperidins, *N*-Methyl-β-Piperyl-Methylalkin, also ein secundärer und nicht ein primärer basischer Alkohol. Die daraus

---

[1]) Ann. d. Chem. 294, 138. [2]) Ann. d. Chem. 294, 139.
[3]) Diese Berichte 25, 2197 [1892] und Ann. d. Chem. 294, 135.
[4]) Diese Berichte 31, 286 [1898] und Ann. d. Chem. 301, 117.

beim Erhitzen mit Salzsäure durch Wasserabspaltung gewonnene Base ist dementsprechend *N*-Methyl-β-vinylpiperidin.

Dem *N*-Methyltetrahydropikolin homologe Basen und ihre Condensationsproducte mit Aldehyden werden in gleicher Richtung untersucht.

München, den 24. Juni 1905.

Gasanalytisches Laboratorium der technischen Hochschule.

---

433. K. A. Hofmann und W. Metzener: Ueber Ultramarinblau.

[Mittheilg. aus d. chem. Lab. d. kgl. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 27. Juni 1905.)

Bekanntlich wird blaues Ultramarin zum Unterschied von anderen blauen Farbstoffen durch verdünnte Säuren oder sauer reagirende Salzlösungen schnell zersetzt, wobei Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und freier Schwefel auftreten. Hieraus hat man geschlossen [1], dass der Chromophor im Ultramarin aus einer Polysulfidgruppe. S. S. Na oder einem unvollständigen Oxydationsproducte derselben bestehe, wenngleich die blaue Farbe bei anderen Disulfiden oder Thiosulfaten mit ungefärbten sonstigen Bestandtheilen sich nicht wieder findet. Wohl aber ist die von R. Weber [2]) erhaltene Verbindung S_2O_3 dem Ultramarin ähnlich (grünblau bis blau) gefärbt; doch scheint ihre Entstehung aus Schwefel und rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäureanhydrid auf den ersten Blick hin jeden Gedanken an eine nähere Verwandtschaft der beiden blauen Stoffe auszuschliessen, weil man ja das Ultramarin gegen Säuren überhaupt für unbeständig hält.

Wir fanden nun, dass Ultramarinblau in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure oder Eisessig eine ganz erstaunliche Stabilität besitzt.

Durch eine Schwefelsäure von 98.5 Gewichtsprocent wurde in verschlossener Flasche Ultramarin S [3]) aus den vereinigten Ultramarinfariken (Fabrik in Schweinfurt) innerhalb 6 Wochen bei gewöhnlicher Temperatur nicht sichtbar verändert. Das reinblaue Pulver verlor trotz wiederholtem Schütteln unter der ca. 100-fachen Menge der Säure weder an Nuance noch an Intensität der Farbe. Bei einer

---

[1]) Genaue Zusammenstellung früherer Arbeiten siehe: Ultramarin, von Dr. Reinhold Hoffmann (1902) Braunschweig Vieweg und Sohn.

[2]) Poggendorff's Annalen 156, 531.

[3]) Analyse siehe später.

Säure von 93 Gewichtsprocent begann erst nach 12 Stunden eine merkbare Veränderung; bei 89 Gewichtsprocent nach 3 Stunden; bei 81 Gewichtsprocent nach 5 Minuten; bei 65 Gewichtsprocent nach 5 Secunden; doch beanspruchte die völlige Entfärbung im letzteren Falle 1 Stunde Einwirkungsdauer.

Voraussichtlich lässt sich auf dieses Verhalten des blauen Ultramarins eine bequeme technische Methode zur annähernden Bewerthung der englischen Schwefelsäure gründen, da diese nach Maassgabe ihres Wassergehaltes zersetzend wirkt.

Rauchende, also anhydridhaltige Säure verändert Ultramarinblau bei Zimmertemperatur nicht und schützt dieses sogar gegen rauchende Salpetersäure oder salpetrige Säure, die sonst schnelle Oxydation der Schwefelgruppe herbeiführen. Z. B. blieb das Blau unter einem Gemisch von 4 Gewichtstheilen rauchender Schwefelsäure und 1 Gewichtstheil rauchender Salpetersäure bei Zimmertemperatur trotz wiederholtem Umschütteln mindestens 2 Wochen lang äusserlich unverändert. Ein Gemisch von 10 Gewichtstheilen rauchender Schwefelsäure und 1 Gewichtstheil Nitrosylschwefelsäure lieferte innerhalb 8 Wochen keine sichtbare Einwirkung.

Dass Eisessig, eventuell mit einem Gehalte an Essigsäureanhydrid, sich dem Ultramarin gegenüber ähnlich indifferent wie Schwefelsäure oder Oleum verhält, war zu erwarten, und in der That kann man auch nach monatelangem Digeriren mit Eisessig keine Veränderung des blauen Ultramarins beobachten (siehe später den quantitativen Nachweis). Ein Zusatz von Wasser zum Eisessig wirkt auffallender Weise bedeutend stärker, als wenn Schwefelsäure in gleichem Maasse verdünnt wird. Denn wie vorhin erwähnt, lässt die Letztere bei 11 Gewichtsprocent Wasser erst nach 3 Stunden eine Abblassung des blauen Pulvers erkennen, während Eisessig mit 9 Gewichtsprocent Wasser schon nach 30 Minuten, mit 16 Gewichtsprocent Wasser nach 5 Min. sichtbar zersetzend wirkt.

Die grosse Beständigkeit des Ultramarins gegen hochconcentrirte Schwefelsäure oder Essigsäure und die Zersetzbarkeit bei Gegenwart von Wasser gestatten die Anwesenheit des Letzteren oder seine Bildung in einer Reihe von Fällen sichtbar zu constatiren durch die Veränderung der blauen Farbe des zugemischten Ultramarinpulvers; doch soll hierüber an anderer Stelle näher berichtet werden.

Uns schien zunächst die Entscheidung der Frage wichtig, ob durch die concentrirten Säuren das Ultramarinblau als ganzes Molekül unangegriffen bleibt oder ob aus diesem die nichtfarbtragenden Theile herausgenommen werden, sodass allenfalls die farblose »Silicatseite« entfernt und der eigentliche Farbkörper isolirt wird.

Da concentrirte Schwefelsäure durch wasserfreie Mittel schwer zu verdrängen ist, so beschränkten wir uns auf die quantitative Untersuchung der mit Eisessig + 20 pCt. Essigsäureanhydrid und der mit Eisessig-Chlorwasserstoff + 20 pCt. Essigsäureanhydrid behandelten Präparate. Wie erwähnt, benutzten wir Ultramarinblau S, bezogen von den vereinigten Ultramarinfabriken (Fabrik in Schweinfurt), das nach sorgfältigem Waschen mit 1-procentigem Ammoniakwasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Aether I im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure getrocknet wurde. Die Analyse ergab: SiO_2 41.6 und 41.03 pCt.; Al_2O_3 27.3 pCt; Na 13.9 pCt.; S 11.00 pCt.

Beim Digeriren mit dem 100-fachen Gewicht einer Mischung aus Eisessig und $^1/_5$ Essigsäureanhydrid färbte sich die Flüssigkeit allmählich roth; der anscheinend unverändert blaue Rückstand hatte also eine Beimengung abgegeben, die aber zu geringfügig war, um näher untersucht zu werden. Unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit wurde durch Abhebern die Lösung entfernt und das zurückbleibende Blau neuerdings mit dem Gemisch behandelt, wobei aber keine Rothfärbung der Essigsäure mehr zu beobachten war. Durch nochmaliges Abhebern und darauffolgendes Waschen mit absolutem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Trocknen im Vacuum wurde das Ultramarin dem Aeusseren nach unverändert zurückgewonnen. Die Analyse ergab: SiO_2 40.8 pCt; Al_2O_3 27.1 pCt.; Na 13.6 pCt.; S 11.2 pCt.; also keine nennenswerte Differenz von der Zusammensetzung des Ausgangsmateriales. In den Eisessigauszügen konnten ausser der rothen Substanz nur geringe Mengen Thonerde, Natron und Schwefel nachgewiesen werden, die aus unwesentlichen Beimengungen des käuflichen Ultramarins stammen, während der Farbstoff selbst keine Veränderung erlitten hatte.

Um allenfalls eine intensivere Einwirkung zu erzielen, haben wir dasselbe Ausgangsmaterial 4 Tage lang mit einer an Chlorwasserstoff gesättigten Mischung von Eisessig und $^1/_5$ Essigsäureanhydrid bei 15^0 unter öfterem Schütteln behandelt. Nach wiederholtem Abheben mit dem Säuregemisch unter Vermeidung von Luftfeuchtigkeit wuschen wir der Reihe nach mit absolutem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und schliesslich mit ammoniakhaltigem Wasser. Das im Vacuum getrocknete Präparat war intensiv rein blau gefärbt und ergab fast genau die gleichen Analysenresultate wie das Ausgangsmaterial, nämlich: SiO_3 40.32 pCt; Al_2O_3 27.06 pCt.; Fe_2O_3 1.67 pCt.; Na 14.3 pCt.; S 11.72 und 11.34 pCt.

Wäre bei der Behandlung mit Eisessig Chlorwasserstoff der »Farbtheil« angegriffen worden, so hätte die Färbung sich ändern müssen, was nicht der Fall war; hätte der »Silicattheil« eine auch

nur theilweise Zersetzung erfahren, so wäre dabei hydratische Kieselsäure entstanden. Aber auch dies kann als ausgeschlossen gelten, da 10-procentige Sodalösung, die 1 pCt. freie Natronlauge enthielt, beim Erwärmen auf dem Wasserbade aus 8 g Substanz nur 0.013 g SiO_2 entfernte.

Es kann demnach als sicher gelten, dass weder Eisessig noch Chlorwasserstoffeisessig bei Gegenwart von ca. 20 pCt. Essigsäureanhydrid das Ultramarinblau verändern, sondern dass hierdurch nur allfällige Beimengungen entfernt werden.

Wenn aber aus der Luft zu dem Säuregemisch Wasserdampf hinzutritt, oder wenn man kein Essigsäureanhydrid beifügt, dann erfolgt allmählich eine Zersetzung, bei der aber zunächst der Schwefeltheil weniger betroffen wird als der Silicattheil. Z. B. wurde ein Ultramarinblau mit 39.5 pCt. SiO_2; 28.10 pCt. Al_2O_3; 14.4 pCt. Na; 12.1 pCt. Schwefel durch wiederholte Behandlung mit Bromwasserstoff Eisessig ohne Anhydrid und Waschen nach der oben erwähnten Weise so verändert, dass die Analyse 46.96 pCt. SiO_2; 25.15 pCt. Al_2O_3; 10.4 pCt. Na und 14.4 pCt. Schwefel ergab, wobei aber die Farbe des Präparates noch hell reinblau war. Thonerde und Natrium waren also theilweise ausgetreten, Schwefel dagegen nicht in nachweisbarer Menge; denn auch nach wiederholtem Digeriren mit Schwefelkohlenstoff blieben 14.4 pCt Schwefel in der Verbindung zurück; von den 46.96 pCt. SiO_2 waren sodalöslich geworden 7.64 Theile also Procente der analysirten Substanz.

Fügt man zu der mit Chlor- oder Brom-Wasserstoff gesättigten Suspension des Ultramarinblaus Wasser hinzu, so tritt auch bei kleinen Mengen des Letzteren bald eine deutliche Zersetzung ein; doch verschwindet die blaue Farbe auch bei 5 pCt. Wassergehalt erst nach 36 Stunden vollständig.

Da nun, wie bekannt, Ultramarinblau bei höherer Temperatur durch trockne gasförmige Säureanhydride oder Oxydationsmittel in violette und rothe Farbstoffe übergeht, so versuchten wir mit einer Lösung von 5 g Brom in 100 g Eisessig und 20 g Essigsäureanhydrid das Blau (1 g) zu verändern; aber selbst nach mehrwöchentlichem Digeriren unter oftmaligem Umschütteln bei Zimmertemperatur blieb die blaue Farbe bestehen. Lässt man Brom im Ueberschuss zu einer Suspension von Ultramarinblau in Natronlauge treten, so kann man ebenfalls keine Entfärbung wahrnehmen.

Im Gegensatz zu dieser Widerstandsfähigkeit des blauen Ultramarins gegen starke Oxydationsmittel und concentrirte Säuren steht das Verhalten von Alkali- oder Erdalkali-Polysulfiden und -Thiosulfaten.

So wird z.B. Natriumpolysulfid durch Eisessig, Essigsäureanhydrid, concentrirte und rauchende Schwefelsäure sogleich zersetzt; besonders

heftig wirkt, wie zu erwarten, ein Gemisch von rauchender Schwefelsäure mit $^{1}/_{5}$ ihres Gewichtes an rauchender Salpetersäure, also dasselbe Reagens, das nach dem vorhin Mitgetheilten Ultramarinblau nicht angreift.

Trocknes Natriumthiosulfat erweist sich zwar gegen Eisessig und Essigsäureanhydrid widerstandsfähiger als das Polysulfid, wird aber von reiner und auch von anhydridhaltiger Schwefelsäure sogleich zerstört.

Wollte man nun die im Vergleich mit Natriumthiosulfat und Polysulfid auffallende Beständigkeit des Ultramarinblaus gegen die erwähnten Reagentien dadurch erklären, dass man annimmt, das Kieselsäure- und Thonerde-Gerüst schützt die vorhandenen Natriumschwefelgruppen, so muss dagegen eingewendet werden, dass eben dieses Gerüst bei Gegenwart von Wasser den Angriff auch sehr verdünnter Säuren nicht aufzuhalten vermag.

Uns erscheint im Zusammenhalt mit der von den Polysulfiden und Thiosulfaten abweichenden Farbe des blauen Ultramarins seine Beständigkeit gegen hochconcentrirte Säuren als ein deutlicher Hinweis darauf, dass man zum Verständniss des »blauen Wunders der Chemie« als nächstliegende Analogien die Verbindungen des Schwefels mit Anhydriden zu berücksichtigen hat, von denen bis jetzt nur das blaue Sesquioxyd S_2O_3 von Weber etwas näher bekannt wurde.

---

434. P. Engler und Julius Meyer: Ueber Dicyanbernsteinsäureäthylester.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 1. Juli 1905.)

Im Gegensatz zur Weinsäure, resp. Dihydroxybernsteinsäure lassen sich die Dihalogenbernsteinsäuren bekanntlich nicht in optische Isomere spalten. Die Ursache ist wahrscheinlich eine sehr leicht eintretende Autoracemisation, die auf Abspaltung und Wiederanlagerung von Halogen oder Halogenwasserstoff zurückzuführen ist. Wir glaubten nun auf günstigere Verhältnisse zu stossen, wenn wir in die Bernsteinsäure an Stelle der Halogen- oder Hydroxyl-Gruppen die Cyangruppen einführten, da ja im allgemeinen die Bindung zwischen Kohlenstoff und Cyanrest eine relativ feste ist.

Zur Darstellung sind die Ester dieser Verbindung besser geeignet, als die freie Säure selbst. Wir gingen daher vom Cyanessigsäureäthylester aus, den wir in das Mononatriumsalz überführten. Zu diesem Zwecke wurden jedes Mal 2.3 g Natrium in 30 g absolutem

Alkohol gelöst und mit 11 g Cyanessigester versetzt, der im gleichen Volumen absolutem Alkohol gelöst war. Das sich bald pulverförmig ausscheidende schwere Salz wurde abgesaugt, mit Aether gewaschen und getrocknet. Aus dem Filtrat schied sich regelmässig nach längerem Stehen ein gallertartiger Niederschlag ab, dessen Formel weder auf das Mono-, noch auf das Dinatrium-Salz stimmte. Im Gegensatz zu dem zuerst ausgeschiedenen Mononatriumcyanessigester reagirt diese Substanz nur wenig mit Jod. Das Mononatriumsalz wurde in ca. 200 ccm Aethyläther suspendirt und unter fleissigem Durchschütteln nach und nach mit Jod versetzt, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Unter Abscheidung von Jodnatrium bildet sich Dicyanbernsteinsäureäthylester:

$$2\,NaCH(CN).COOC_2H_5 + J_2 = 2\,NaJ + [.CH(CN)COOC_2H_5]_2.$$

Zur Beseitigung des überschüssigen Jods wurde sowohl metallisches Quecksilber, wie auch Thiosulfat benutzt. Im ersten Falle bildet sich aus dem Dicyanbernsteinsäureester und dem Jodquecksilber ein Doppelsalz, das in Aether löslich ist und durch verdünnte Natronlauge unter Abscheidung von Quecksilberoxyd und Dicyanbernsteinsäureester zerlegt wird. Bequemer ist die Entfernung des überschüssigen Jods durch wässrige Thiosulfatlösung. Dabei löst sich das Jodnatrium auf, während der Dicyanbernsteinsäureester im Aether gelöst bleibt oder sich bei stärkerer Concentration an der Trennungsfläche der beiden flüssigen Phasen in kleinen Blättchen ausscheidet. Die ätherische Lösung darf nur kurze Zeit mit der Thiosulfatlösung in Berührung bleiben, da sehr rasch Verseifung des Esters stattfindet. In Folge dessen enthält die ätherische Schicht häufig nur minimale Mengen des Esters, während in der wässrigen, gelbgefärbten Lösung ein schwer zu trennendes Gemisch von Jodnatrium, Thiosulfat, Tetrathionat und dem Verseifungsproducte des Esters vorliegt.

Der Dicyanbernsteinsäureäthylester lässt sich leicht aus absolutem Aether umkrystallisiren. Die weissen Blättchen schmelzen bei 118°.

0.1588 g Sbst.: 0.3105 g CO_2, 0.0679 g H_2O. — 0.1190 g Sbst.: 13.6 ccm N (30°, 756 mm).

$(CN.CH.CO_2C_2H_5)_2$.	Ber. C 53.57,	H 5.36,	N 12.5.	
	Gef. » 53.32,	» 4.75,	» 12.35.	

Es wurde nun versucht, den Dicyanbernsteinsäureester aus dem Dibrom- und dem Isodibrom-Bernsteinsäureester darzustellen. Es wurde jedoch weder durch Einwirkung von KCN, noch von AgCN ein Resultat erzielt.

Der Dicyanbernsteinsäureester ist eine sehr leicht verseifbare Substanz. Während sie gegen kaltes Wasser in Folge ihrer Unlöslichkeit relativ stabil ist, geht sie beim Kochen und noch leichter

unter dem Einfluss von Alkalien oder Carbonaten in eine Säure über. Dabei wird reichlich Ammoniak entwickelt und die Lösung gelb gefärbt. Die Säure liefert ein gut ausgebildetes Silbersalz, das jedoch sehr lichtempfindlich ist und sich auch schon unter dem Einfluss der Luft zu verändern scheint. Daher konnten auch keine übereinstimmenden Analysenwerthe erhalten werden. Denn während das reine Silbersalz $(.HC.COOC_2H_5.CO_2Ag)_2$ 45.4 pCt. Silber enthält, wurden 48.97, 49.93 und 52.51 pCt. Silber gefunden. Immerhin dürfte es aber zweifellos sein, dass hier das Silbersalz des Aethantetracarbonsäurediäthylesters vorliegt.

Als schliesslich versucht wurde, den Aethantetracarbonsäuretriäthylester, resp. den Monocyanäthantricarbonsäureäthylester durch Behandeln eines äquimolekularen Gemisches von Natriummalonsäureester und Natriumcyanessigester mit Jod darzustellen, resultirte der Hauptsache nach stets der Aethantetracarbonsäureäthylester $(.CH(CO_2C_2H_5)_2)_2$ vom Schmp. 76°.

Aus dem Verhalten des Dicyanbernsteinsäureesters geht demnach hervor, dass auch diese Gruppe von Verbindungen nicht geeignet ist, über die Frage nach der Spaltbarkeit des Dihalogenbernsteinsäurederivate u. s. w. Licht zu verbreiten.

---

435. Hans Meyer: Ueber Chinaldinsäurechlorid.

(Eingegangen am 1. Juli 1905.)

Während die meisten Derivate der Pyridin-(Chinolin-)Carbonsäuren (Ester, Amide, Nitrile) in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten den entsprechenden Benzolabkömmlingen vollkommen analog sind, zeigen die Säurechloride dieser Körperklasse sowohl in ihren Löslichkeitsverhältnissen, als auch in Bezug auf den Schmelzpunkt, wie ich dies schon vor längerer Zeit mitgetheilt habe[1]), ein abnormes Verhalten.

In den organischen Lösungsmitteln sind sie entweder gar nicht (wie in Aether, Benzol oder Ligroïn) oder nur unter Veränderung (wie in den Alkoholen) löslich.

Der Schmelzpunkt dieser Säurechloride ist auffallend hoch; er liegt, was noch nicht mitgetheilt wurde, stets in der Nähe desjenigen des Chlorhydrates der entsprechenden Säure, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist.

---

[1]) Monatshefte für Chemie 22, 109 [1901]; 25, 1199 [1904].

	Picolin-	Nicotin-	Isonicotin-	Chinaldin-	Cinchonin-Säure
Schmelzpunkt des Säurechlorides .	220°	245°	gegen 270°	gegen 170°	190°
Schmelzpunkt des Chlorhydrates .	214–216°	240°	gegen 270°	168—170°	207°

Die Pyridin-Carbonsäurechloride sind zudem geruchlose, recht beständige Substanzen, deren Gesammtcharakter somit die Vermuthung aufkommen lässt, dass ihnen möglicher Weise ein höheres, als das einfache Molekulargewicht zukommen könnte.

Eine Untersuchung in dieser Richtung liess sich indessen, da für diese Körper kein passendes Lösungsmittel zur Verfügung steht, vorläufig nicht ausführen.

Bei diesem Stande der Dinge musste mich die im letzten Hefte der »Berichte« 37, 2127 ff. [1905] publicirte Mittheilung von Besthorn und Ibele sehr interessiren.

Diese Forscher geben nämlich an, nach meiner Methode, mittels Thionylchlorid, ein in Benzol und Aether sehr leicht, in Ligroïn etwas schwerer lösliches, bei 97—98° schmelzendes Chinaldinsäurechlorid erhalten zu haben, während die ein Jahr vorher von mir beschriebene[1]), nach dem gleichen Verfahren erhaltene Substanz bei 175—177° schmolz und in organischen Lösungsmitteln — wie alle anderen Säurechloride dieser Körperklasse — entweder gar nicht oder nicht unzersetzt löslich sind.

Wenn ich auch der Richtigkeit meiner Beobachtungen sicher war, so habe ich doch in der Hoffnung, in dem Besthorn-Ibele'schen Körper ein hypothetisches, monomolekulares Chlorid etwa als Nebenproduct auffinden zu können, die betreffenden Versuche wiederholt.

Je 2 g reine Chinaldinsäure wurden in der schon mehrfach beschriebenen Weise zur Reaction gebracht und die nach dem im Vacuum erfolgten Abdunsten des überschüssigen Thionylchlorids zurückbleibende, oberflächlich roth gefärbte Krystallmasse nach dem Zerreiben auf einer Thonplatte, wobei sie hell citronengelb wurde, weiter zur Gewichtsconstanz im Vacuum über Stangenkali und Paraffin getrocknet.

Das restirende, hellgelbe Pulver wurde mit wasser- und alkoholfreiem Aether, Benzol und Ligroïn digerirt. In keinem Falle hat das schwach gelb gefärbte Lösungsmittel etwas anderes als minimale Mengen einer Schmiere aufgenommen, die sicher kein Chlorid enthielt, da sie mit Methylalkohol keinen Ester lieferte. Der Rückstand von der Be-

[1]) Monatsh. für Chem. 25, 1199 [1904].

handlung mit Aether etc. schmolz, ebenso wie das Rohprodukt, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 168—175°, gewöhnlich gegen 170° unter Zersetzung, die sich durch Dunkelwerden des Productes und beginnende Gasentwickelung zu erkennen gab.

Die Analyse des Rohproductes (I), sowie die des extrahirten Pulvers (II) ergab stimmende Werthe.

$C_{10}H_6NOCl$. Ber. 18.5. Gef. I. 19.1, II. 18.9.

Dieses Chinaldinsäurechlorid gab nahezu quantitative Ausbeute an reinem Methylester vom Schmp. 78°. 1.8 g Chlorid wurden kurze Zeit mit überschüssigem Methylalkohol gekocht, nach dem Erkalten mit sehr verdünnter Sodalösung übersättigt und mit Chloroform erschöpfend ausgeschüttelt. Letzteres hinterliess nach dem Abdestilliren 1.5 g reinen Ester, der zudem mit den Chloroformdämpfen etwas flüchtig ist.

Aus diesem Ester wurde auch wieder das Amid (Schmp. 123°) erhalten[1]).

Somit konnte ich aus Chinaldinsäure ausschliesslich nur das von mir s. Zt. dargestellte Chlorid erhalten.

Ueber die Natur und über die Entstehungsbedingungen des Körpers von Besthorn und Ibele, welcher durchaus nicht die Eigenschaften eines Pyridin-(Chinolin-)Carbonsäurechlorids besitzt, und den ich nicht zu erhalten vermochte, vermag ich mir keine Meinung zu bilden.

Prag, Chem. Laboratorium der deutschen Universität.

436. Hermann Kipper: Ueber die Verwendung von Phenyläther bei der Friedel-Crafts'schen Reaction.

[Mitth. aus dem Techn.-chem. Institut der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.]
(Eingegangen am 7. Juli 1905.)

Da der Diphenyläther durch das von Ullmann und Sponagel[2]) angegebene Verfahren ein ausserordentlich leicht zugänglicher Körper geworden ist, so untersuchte ich auf Veranlassung des Hrn. Dr. F. Ullmann, wie sich derselbe bei der Friedel-Crafts'schen Reaction verhält.

Es lag nämlich die Wahrscheinlichkeit nahe, dass der Phenyläther mit Säurechloriden oder Säureanhydriden, unter der Einwirkung

[1]) Vor Kurzem hat auch Reissert, anscheinend ohne Kenntniss meiner Arbeit, dieses Chinaldinsäureamid beschrieben. Er fand den Schmp. 133°. Diese Berichte 38, 1611 [1905].

[2]) Diese Berichte 38, 2211 [1905].

von Aluminiumchlorid, mit zwei Molekülen dieser Substanzen in Reaction tritt. Zahlreiche Versuche haben jedoch gezeigt, dass immer nur molekulare Mengen der Componenten sich mit einander verbinden. Der Phenyläther verhält sich also wie Anisol[1]).

Im Folgenden beschreibe ich die aus Phenyläther einerseits und Acetylchlorid, Bernsteinsäureanhydrid, Benzoylchlorid, Phtalsäureanhydrid andererseits erhaltenen Ketone.

Experimenteller Theil.

p-Phenoxy-acetophenon, $C_6H_5.O.C_6H_4.CO.CH_3$.

Ein Gemisch von 1 Mol. (3 g) Phenyläther, $1^1/_2$ Mol. (2 g) Acetylchlorid wird langsam zu $1^1/_2$ Mol. (3.5 g) Aluminiumchlorid, das mit trocknem Schwefelkohlenstoff überdeckt ist, hinzugesetzt. Die Reaction beginnt schon in der Kälte, indem die Flüssigkeit zu sieden anfängt und eine lebhafte Salzsäureentwickelung stattfindet. Man mässigt die Reaction anfangs durch Abkühlen. Ist alles Acetylchlorid-Aether-Gemisch hinzugefügt, so lässt man eine Zeit lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und schliesslich erwärmt man auf dem Wasserbade, bis die Salzsäureentwickelung nachlässt. Das Aluminiumchlorid geht in Lösung; es scheidet sich an den Wänden des Kolbens ein röthlicher, krystallinischer Niederschlag aus. Die Flüssigkeit färbt sich anfangs schwach, dann intensiv roth. Nach dem Erkalten zersetzt man die Doppelverbindung mit Wasser, indem man den Kolben von aussen kühlt; setzt einige Tropfen Salzsäure hinzu und treibt den Schwefelkohlenstoff mit Wasserdampf über. Das rothe Reactionsproduct ist anfangs ölig und wird beim Stehen fest. Man reinigt es durch Destillation. Die Hauptmenge geht zwischen 318—325° über. Das Destillat erstarrt beim Erkalten krystallinisch und schmilzt dann bei 42—44° (corr.); aus verdünntem Alkohol bei 45° (corr.). Die Ausbeute betrug ca. 90 pCt. der theoretischen.

0.1059 g Sbst.: 0.3070 g CO_2, 0.0541 g H_2O.

$C_{14}H_{12}O_2$. Ber. C 79.24, H 5.65.

Gef. » 79.06, » 5.71.

Das *p*-Phenoxyacetophenon ist leicht löslich in Benzol, Alkohol und Aether in der Kälte, in Ligroïn, verdünntem Alkohol in der Hitze. Die schwefelsaure Lösung ist intensiv gelb gefärbt.

p-Phenoxy-β-benzoylpropionsäure, $C_6H_5.O.C_6H_4.CO.C_2H_4.COOH$

Auger fand[2]), dass sich bei der Einwirkung von Succinylchlorid auf überschüssiges Benzol, in Gegenwart von Aluminiumchlorid, zum grössten Theil Succinophenon bildet. Eine analoge Bildung von Phenoxysuccinophenon konnte bei der Verwendung von Phenyläther und

---

[1]) Diese Berichte 19, 2103 [1886]; Bl. 46, 204. [2]) Bl. 49, 346.

Bernsteinsäureanhydrid nicht constatirt werden. Im Gegentheil war das Reactionsproduct alkalilöslich und die Analyse zeigte, dass es aus reiner *p*-Phenoxy-β-benzoylpropionsäure bestand.

Ein Gemisch von 1.75 g Bernsteinsäureanhydrid und 2 g Diphenyläther wird langsam zu 2.5 g Aluminiumchlorid, das mit trockenem Schwefelkohlenstoff bedeckt ist, unter Schütteln und Kühlung gebracht. Man verfährt sonst wie beim ersten Versuch. Zur rothen Flüssigkeit setzt man vorsichtig Wasser zu und destillirt den Schwefelkohlenstoff ab. Es hinterbleibt ein flockiger, weisser Körper, der abgesaugt, gewaschen und in etwas Alkali gelöst wurde. Nur ein ganz unbedeutender Theil bleibt ungelöst; es wurde hiervon abfiltrirt und das Rohproduct mit Säure ausgefällt. Rohausbeute 2.9 g, 93 pCt. der theoretischen. Schmp. 116°. Die Säure wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält sie daraus in sehr schönen, farblosen, grossen, glänzenden Blättchen, die bei 117° (corr.) schmelzen.

0.1260 g Sbst.: 0.3289 g CO_2, 0.0639 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_4$. Ber. C 71.11, H 5.2.
Gef. » 71.19, » 5.61.

Die reine *p*-Phenoxy-β-Benzoylpropionsäure ist leicht löslich in Benzol, Eisessig, Alkohol. In verdünntem Alkohol in der Hitze. Die schwefelsaure Lösung ist intensiv gelb gefärbt.

p-Phenoxybenzophenon, $C_6H_5.O.C_6H_4.CO.C_6H_5$.

1 Mol. (2 g) Diphenyläther, 1 Mol. (1¾ g) Benzoylchlorid werden langsam zu ca. 2½ Mol. (4 g) mit trockenem Schwefelkohlenstoff bedecktem Aluminiumchlorid gegeben. Auch hier muss anfangs gekühlt werden. Die Lösung färbt sich anfangs gelb, dann braun und schliesslich olivbraun. Nach ¾-stündigem Erwärmen zersetzt man die Aluminiumdoppelverbindung auf bekannte Weise mit Wasser. Das rothe, ölige Keton erstarrt beim Erkalten krystallinisch und wird mit etwas Soda behandelt. Man saugt dann den sandfarbigen Niederschlag ab. Das Rohproduct (3.1 g, 97 pCt. der theoretischen Ausbeute), schmilzt bei 66—67°. Es wurde durch zweimaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt; daraus in kleinen, glänzenden, farblosen Nädelchen erhältlich, die bei 71° (corr.) schmelzen.

0.1361 g Sbst.: 0.4138 g CO_2, 0.0617 g H_2O.

$C_{19}H_{14}O_2$. Ber. C 83.20, H 5.09.
Gef. » 82.91, » 5.07.

Das Phenoxybenzophenon ist in der Kälte löslich in Benzol, Toluol, Eisessig, Aether, in Ligroïn erst beim Erwärmen. Die schwefelsaure Lösung ist schön gelb gefärbt.

p-Phenoxybenzoylbenzoësäure, $C_6H_4<^{CO.C_6H_4.O.C_6H_5}_{COOH}$.

1½ Mol. (7 g) Aluminiumchlorid werden mit trockenem Schwefelkohlenstoff überdeckt; dazu eine Mischung von 1 Mol. (5 g) geschmolzenem Phtalsäureanhydrid und 1¼ Mol. (7 g) Diphenyläther langsam gegossen. Man

verfährt weiter wie oben angegeben. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst schwach, dann intensiv roth. Nach dem Zersetzen mit Wasser und Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs scheidet sich das Rohproduct beim Erkalten krystallinisch aus. Zwecks Reinigung wird es in etwas Alkali gelöst und aus der filtrirten Lösung mit Salzsäure ausgefällt, abgesaugt, gewaschen, getrocknet. Rohausbeute 8.5 g, 80 pCt. der theoretischen. Bei den nächsten Versuchen wurde ein kleinerer Ueberschuss an Phenyläther genommen; die Ausbeuten betrugen dann ebenfalls ca. 80 pCt. Das Rohproduct schmilzt bei 157—158°. Aus verdünntem Alkohol in schönen, grossen, glänzenden Nadeln erhältlich. Schmelzpunkt der reinen Säure 163.5° (corr.).

0.1303 g Sbst.: 0.3610 g CO_2, 0.0512 g H_2O.

$C_{20}H_{14}O_4$. Ber. C 75.47, H 4.40.

Gef. » 75.56, » 4.39

Die Phenoxybenzoylbenzoësäure ist sehr leicht, schon in der Kälte löslich in Benzol, Eisessig, Aether, Alkohol, in der Wärme in verdünntem Alkohol, Eisessig, unlöslich in Ligroïn. Die schwefelsaure Lösung ist von schöner rother Farbe.

---

437. H. Decker: Ueber die Beziehungen des doppelt gebundenen Kohlenstoffs zum Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel.

(Eingegangen am 26. Juni 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

In Gemeinschaft mit Hrn. O. Klauser[1]) hatte ich den glatten Uebergang der substituirten Benzylidendihydroisochinoline (der sogen. Isopapaverinbasen) durch Lösen in Wasser in die quartären Ammoniumbasen erkannt und ich sprach mich dahin aus, dass dieser auffallenden Beobachtung eine allgemeine Reaction zu Grunde liegen muss, welche den in α-Stellung durch Alkyl oder Benzyl substituirten Cyclammoniumbasen zukommt. Ich habe seitdem diese Reaction bei einer Anzahl von Körpern der Isochinolinreihe, in der Pyridin-, Chinolin- und Acridin-Reihe wiedergefunden. In der Indolinreihe lagen Beobachtungen von R. Brunner[2]), in der Chinoxalinreihe von Kehrmann[3]) vor, die sich genau in derselben Weise erklären lassen. Auch auf die Xanthon- und Thioxanthon-Reihe haben sich die Reactionen ausdehnen lassen, wobei der 4-werthige Sauerstoff und Schwefel die Rolle des 5-werthigen Stickstoffs spielt. Ueber mehr als 20 Körper liegen Beobachtungen vor, bei denen sowohl die Bildung

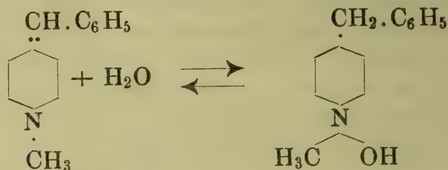
---

[1]) Diese Berichte 37, 524 [1904].

[2]) Monatsh. für Chem. 21, 156 [1899].

[3]) Diese Berichte 25, 1627 [1892].

der ungesättigten Base aus den Ammonium-, Oxonium- und Thionium-Verbindungen als die Rückbildung der Letzteren beobachtet worden ist. Es muss diese Reaction als eine ganz allgemein gültige angesehen werden. Um schematisch einen allgemeinen Fall zu nehmen, wähle ich etwa den des γ-Benzylpyridins:



orangeroth — farblos.

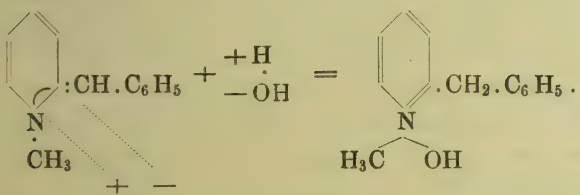
Das Benzyl kann durch einen Alkylrest, der methylirte Stickstoff durch Sauerstoff oder Schwefel, der Pyridinring durch einen der aufgezählten und schliesslich die γ-Stellung des Alkyls durch die α-Stellung ersetzt sein.

	Färbung				
	Jodide	farbneutrale Salze	Alkylidenverbindungen		
Pyridinreihe . .	hellgelb	farblos	orange	mit Wasser	gehen die ungesättigten Verbindungen in die Ammonium-, Oxonium- und Thionium-Form über.
Isochinolinreihe .	gelb	farblos	gelb		
Chinolinreihe . .	gelb	farblos	gelb	mit Säuren	
Indolinreihe . .	gelb	farblos	?		
Chinoxalinreihe .	?	farblos	gelb		
Acridinreihe . .	rot	gelb	hellgrünlich-gelb		
Xanthonreihe . .	schwarzroth	orange	hellgelb		
Thioxanthonreihe		roth	hellgelb		

Die Färbung aller dieser Körper ist durch die eigenthümliche in den Ring eingreifende Stellung der Aethylenbindung bedingt, wie sie Graebe zuerst beim rothen Kohlenwasserstoff Dibiphenylenäthen beobachtet hat.

Die Reactionen lassen sich vorzüglich mit dem Auge verfolgen, da entweder, wie aus der Tabelle zu ersehen, die Alkylidenbasen gelb gefärbt und benzollöslich sind, während die Hydroxyde resp. die Salzlösungen farblos oder in der Acridin-, Xanthon- und Thioxanthon-Reihe die Salze stark gefärbt, während die Alkylenkörper sehr schwach gelb gefärbt sind.

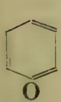
Wie ich bereits angedeutet habe, findet die auffallend leichte Addition der Bestandtheile des Wassers und der Säuren an weit auseinanderliegenden Stellen des Moleküls unter Bindungswechsel ihre einfachste Analogie in den Fällen aus der aliphatischen Reihe bei Körpern mit zwei Doppelbindungen, bei denen Addition an beiden äussersten Kohlenstoffatomen unter Eintritt einer neuen doppelten Bindung stattfindet. Diese Fälle führten Thiele zu seiner Theorie der gegenseitig in Beziehung stehenden conjugirten Partialvalenzen. Folgende schematische Formel illustrirt die Anlagerung von Wasser an das γ-Benzylpyridin unter Gebrauch der von Thiele angeführten Zeichen:



Demnach sind in allen hier behandelten Fällen die Restvalenzen des Stickstoffs, Sauerstoffs und Schwefels den Partialvalenzen der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome paarweise conjugirt.

Es ist mir unmöglich, auf die weitgehenden Folgerungen der Annahme, dass der tertiäre Stickstoff und der Sauerstoff in den unzähligen ungesättigten, aliphatischen und aromatischen Verbindungen auf den Verlauf der Reactionen Einfluss ausüben kann, einzugehen.

Ich möchte nur hervorheben, dass in den hier behandelten Fällen die eine Restvalenz des Stickstoffs, Sauerstoffs und Schwefels mit einer Partialvalenz des doppelt gebundenen Kohlenstoffs gesättigt ist, während die andere mit der Restvalenz des zweiten Kohlenstoffatoms ein conjugirtes Paar bildet, an das die Addition stattfindet. Und zwar scheint die Kohlenstoffpartialvalenz stets den positiven Bestandtheil (H) anzuziehen, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel aber den negativen Bestandtheil (Hydroxyl, Halogen). Es sieht also so aus, als ob dieses Paar je eine positiv und negativ geladene Partialvalenz enthält, wie ich es durch das Plus- und Minus-Zeichen angezeigt habe.



Zur Nomenclatur: 1. Fosse hat für den Rest, in dem der Sauerstoff als vierwerthig angenommen wird, den Namen »Pyrylium« von »Pyron« abgeleitet, gewählt. Mir scheint es zweckmässig zu sein, in entsprechender Weise die Bezeichnung »Xanthylium« an Stelle des früher von mir vorgeschlagenen »Xanthonium« anzuwenden, da in demselben gleichfalls kein Ketonsauerstoff mehr vorhanden ist.

2. Zur Abkürzung der Bezeichnungen schlage ich ferner — in Anlehnung an den Namen »Pyran« — vor, für Dihydroacridin: »Acridan«, für Dihydrochinolin: »Chinolan«, für Dihydropyridin: »Pyridan« u. s. w. zu sagen. Die Oxydihydrobasen würden dann »Acridanol«, »Chinolanol«, »Pyridanol« etc. heissen.

Specieller Theil.

Pyridinreihe.

Mitbearbeitet von Waslaw Wislocki.

Zur Darstellung des α-Benzyliden-*N*-Methyldihydropyridins wurde zuerst versucht, Benzylmagnesiumchlorid auf α-Methylpyridon einwirken zu lassen. Es erwies sich bald, dass wegen der geringen Ausbeuten die Gewinnung dieser äusserst zersetzlichen Basis und der entsprechenden quartären Salze nach dieser Methode weniger bequem ist, als aus dem nach der Methode von Tschitschibabin[1]) dargestellten α-Benzylpyridin.

Indessen seien hier die gewonnenen Resultate, welche nachweisen, dass die Grignard'sche Reaction hier denselben Verlauf nimmt wie bei den übrigen von Pschorr und dem Einen von uns untersuchten Cyclaminonen, mitgetheilt. Das Reactionsproduct aus einem bedeutenden Ueberschuss von Benzylmagnesiumchlorid und *N*-Methyl-α-Pyridon wird nach dem Abdestilliren des Aethers noch einige Zeit auf 150° im Oelbade erwärmt. Die Reactionsmasse nimmt die orangegelbe Farbe der Benzylidenbase an. Die Masse wird angesäuert, wobei die Farbe verschwindet; man befreit von den Kohlenwasserstoffen, fällt mit Potasche das Magnesium aus, versetzt das Filtrat mit festem Natron, bis etwa eine 30-procentige Lösung entsteht, und schüttelt mit Benzol aus. Nach Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein orangerothes Oel, das die rohe Benzylidenbase vorstellt. Bei der Destillation geht ein Theil in Form von rothgelben Dämpfen über. Zugleich findet aber eine Zersetzung in der Hitze unter Gasentwickelung statt, die zum α-Benzylpyridin führt. Die Reaction kann durch die Formel:

$$C_6H_5.CH:C_5H_4N.CH_3 = C_6H_5.CH_2.C_5H_4N + CH_2$$

ausgedrückt werden.

Wird das Rohproduct bei gewöhnlichem Druck fractionirt, so erhält man zuletzt farblose reine α-Benzylbase vom Sdp. 278° (bei 730 mm Therm. im D.). Tschitschibabin giebt 276° bei 742 mm an.

[1]) Chem. Centralblatt 1901 II, 127.

Das Platinat hatte, aus Wasser krystallisirt, den Schmp. 182° (Tsch. 183°) und wurde bei 120° getrocknet, ohne dass es Wasser verlor:

0.1876 g Sbst.: 0.2667 g CO_2, 0.0540 g H_2O.

$(C_{12}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$. Ber. C 38.8, H 3.20.
Gef. » 38.7, » 3.15.

Das Pikrat der Base ist ebenfalls identisch mit dem Pikrat des α-Benzylpyridins von Tschitschibabin und schmilzt bei 140° (Tsch. 140°).

0.1341 g aus Alkohol krystallisirt gaben 17.2 ccm N (15°, 718 mm).

$C_{18}H_{13}N_4O_7$. Ber. N 14.1. Gef. N 14.4.

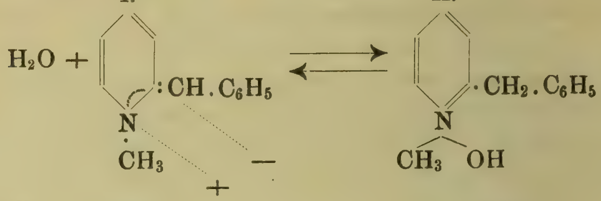
Nach Tschitschibabin [1]) liessen wir Benzylchlorid auf Pyridin bei 260° einwirken und destillirten das Rohproduct der Benzylpyridine mit Wasserdämpfen. Die Kohlenwasserstoffe gehen leicht mit den ersten Fractionen über, die Dibenzylpyridine bleiben im Destillationskolben, während die Mittelpartien ausschliesslich ein Gemenge von α- und γ-Benzylpyridin enthalten, das vermittelst der Pikrate getrennt werden konnte.

Das α-Benzylpyridin verbindet sich leicht mit Jodmethyl (2 Std. bei 100°) zu einem gelben krystallinischen Jodmethylat, das aus absolutem Alkohol in grossen gelben, äusserst löslichen Nadeln krystallisirt. Es ist sehr zerfliesslich an der Luft, und schon geringe Mengen Wasser im Alkohol verhindern seine Krystallisation. Lässt man seine alkoholische Lösung an der Luft stehen, so findet innerhalb 24 Stunden vollständige Zersetzung statt unter Bildung von Aethyl- oder Methyl-Benzoat und nicht näher untersuchten Producten. Mit Methylsulfat erhält man ebenfalls leicht ein Additionsproduct. Wir konnten weder Pikrat noch Platinat in analysenreinem Zustande erhalten, da ersteres stets flüssig ausfällt, letzteres sich an der Luft sehr rasch unter Zersetzung schwarz färbt.

In ausgezeichneter Weise zeigen die frisch bereiteten Lösungen der quartären Salze die Farbenreactionen, die die Bildung der ungesättigten Benzylidencyclaminane charakterisiren, wie sie zuerst bei den Papaverinjodmethylaten beschrieben wurden. Die ersten Tropfen Natronlauge bringen keine Veränderung hervor, erst wenn die Concentration über 20 pCt. steigt, tritt die Gelbfärbung intensiver hervor; weiterer Zusatz von festem Kali lässt das orange gefärbte Benzylidenmethylpyridan in Form von Oeltropfen ausfallen. Beim Versetzen mit Wasser, bis die Concentration auf 5 pCt. fällt, tritt langsam wieder vollständige Entfärbung ein. Durch nochmaligen Zusatz von Natronstücken kann wiederum die Gelbfärbung hervorgerufen werden. Ebenso kann die Base unter Entfärbung der Flüssigkeit vermittelst Benzol ausgeschüttelt werden. Die filtrirte und gut

[1]) Chem. Centralblatt 1901 II, 127.

getrocknete Benzol-Lösung wird mit der 10-fachen Menge Wasser durchgeschüttelt; nach einigen Augenblicken tritt vollkommene Entfärbung ein, und das Wasser nimmt die stark alkalische Reaction der quartären Ammoniumbasen an. Zusatz von festem Alkali ruft wiederum die Abscheidung der gelben benzollöslichen Benzylidenbase hervor u. s. w. Die Reactionen lassen sich also durch das Gleichgewicht ausdrücken:



gefärbt α-Benzylidenmethylpyridan — farblos α-Benzylpyridinmethyliumhydroxyd

Concentration und Zusatz von Natronlauge begünstigen die Reaction II → I, während Verdünnung die Reaction I → II begünstigt. Das jeweilige Verhältniss der Verbindungen in der Lösung lässt sich an der Intensität der Färbung erkennen. Gegenüber den analogen Papaverinjodmethylat-Reactionen sind die Erscheinungen viel charakteristischer, da hier das Gleichgewicht mehr zu Gunsten der Ammoniumform liegt, das Verschwinden der Färbung bedeutend schneller und mit weniger Wasser erreicht werden kann, andererseits die Farbe intensiver auftritt.

Was nun die Isolirung der Base in Substanz anbetrifft, so ist dieselbe wegen der grossen Oxydirbarkeit und Unbeständigkeit mit Schwierigkeiten verbunden. Mit Benzoldämpfen destillirt die Base über in Form der gelben benzolischen Lösung, die sich mit Wasser entfärbt. Unter vermindertem Druck geht sie als rothe Flüssigkeit über, die sich im Wasser entfärbt. Dabei findet aber gewöhnlich eine spontane Zersetzung statt, wobei sich alles entfärbt und nun hauptsächlich α-Benzylpyridin destillirt.

Das γ-Benzylpyridin und die Dibenzylpyridine, die nach Tschitschibabin's Methode entstehen, geben ebenfalls diese charakteristischen Farbenreactionen. Dies kann im ersten Falle kaum befremden, da nach den Arbeiten von v. Pechmann und Baltzer[1]) sich vom Pyridin sowohl α- als auch γ-Pyridone ableiten. Es entsteht das Isomere des γ-Benzyliden-*N*-Methylpyridans. (Formel im allgemeinen Theil).

Die Untersuchung dieser Pyridane wird fortgesetzt.

---

[1]) Diese Berichte 24, 3152 [1891].

Isochinolinreihe.

Mitbearbeitet von Oskar Klauser.

Es ist mir früher gelungen, mit O. Klauser[1]) und M. Girard[2]) die Methyl- und Benzyl-Basen des Isopapaverins und Bromisopapaverins zu isoliren und zu analysiren, während die Reactionen qualitativ bei der Aethyl-, Propyl- und *iso*-Propyl-, normal- und *iso*-Butyl-Base verfolgt werden konnten.

Die verschiedenen Halogenalkylate zeigen einen mit aufsteigendem Molekulargewicht des Alkyls zunehmende Begünstigung der Cyclaminanform, wie aus dieser Tabelle zu ersehen ist.

Halogenalkylate des Papaverins	Concentration der Natronlauge				
	1 pCt.	$2^1/_2$ pCt.	5 pCt.	10 pCt.	18 pCt.
[M]ethylat	—	—	—	Trübung	dicker Niederschlag
[A]ethylat	—	—	—	Gelbfärbung	dicker Niederschlag
[B]utylat	schwache Gelbfärbung	Gelbfärbung	Gelbfärbung	schwacher Niederschlag	Niederschlag
[I]sobutylat	schwache Gelbfärbung	Gelbfärbung	Gelbfärbung	Trübung	Niederschlag
[B]enzylat	schwache Gelbfärbung	schwacher Niederschlag	Niederschlag	Niederschlag	Niederschlag

Eine Serie von Versuchen wurde unternommen, um zu bestimmen, wie viel bei variirenden Concentrationen der Natronlauge unter sonst gleichen Bedingungen der Papaverinbromäthylat-Lösung an Isopapaverinbase entzogen werden kann; man operirte mit einer $^1/_5$-Normallösung des Bromäthylats, schüttelte nach Zusatz der titrirten Natronlauge 3 Mal mit je 20 ccm Benzol aus, versetzte dieses mit Salzsäure und titrirte zurück. Controlltitrationen mit dem wässrigen Theil ergaben, dass die Genauigkeit der Methode unter 1 pCt. liegt.

Gehalt der Lösung an Ueberschuss von NaOH	in Procenten				
	0.8	1.0	1.2	15	19
In Benzol gingen von der Base	23.7	31.5	33	54	71

Geht man mit der Concentration der Natronlauge bis 30 pCt., so können etwa 90 pCt. der Base in Form der Isopapaverinbase entzogen werden.

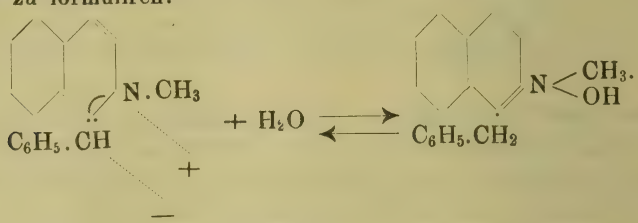
[1]) Diese Berichte 37, 520 [1903]. [2]) Diese Berichte 37, 3810 [1904].

In einer zweiten Serie von Versuchen haben wir den Uebergang der in Benzol gelösten Aethyl-Isopapaverinbase in das Ammoniumhydroxyd verfolgt. Zu diesem Zwecke wurde eine unter 1 pCt. verdünnte benzolische Lösung (60 ccm) mit 100 ccm Wasser ausgeschüttelt und nach einer Stunde die wässrige Schicht getrennt und titrirt, sodann wiederum mit 100 ccm Wasser geschüttelt, nach 3 Stunden titrirt. Dasselbe wurde nach 16 Stunden wiederholt und schliesslich der im Benzol verbliebene Rest zurücktitrirt.

Das Mittel einer Anzahl von Versuchen zeigte, dass von der tertiären sich in quartäre Base verwandelt hatten:

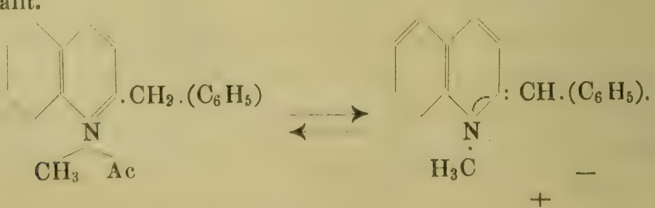
Nach	1 Std.	3 Std.	16 Std.	Rückstand
pCt. der Gesammtmenge	65–70	12–15	9–10	10–14

Durch die Grignard'sche Synthese sind von Pschorr[1]) und mir das Benzylisochinolinjodmethylat, das Dimethoxybenzylisochinolinjodmethylat und das Dimethoxybenzylisochinolinchlorbenzylat gewonnen worden. Alle geben wie die Papaverinderivate mit Natronlauge die tertiäre gelbe Base, die mit Wasser in das farblose quartäre Ammoniumhydroxyd übergeht. Demnach ist die Gleichung für Isochinolinderivate allgemein folgendermassen zu formuliren:



Chinolinreihe.

Das aus Benzylchlorid und *N*-Methyl-*α*-chinolon gewonnene Jodmethylat des *α*-Benzylchinolins zeigt in ausgezeichneter Weise das Auftreten des gelben Benzylidenmethylchinolans[2]), welches beim Versetzen der wässrigen Lösung mit Natronlauge als gelbes Oel ausfällt.



[1]) Diese Berichte 37, 3398 [1904].

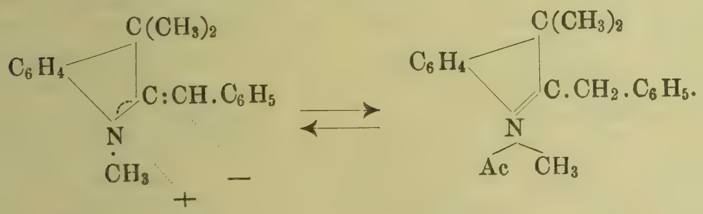
[2]) Pschorr, diese Berichte 37, 3396 [1904].

Im Gegensatz zu den isomeren Isochinolinderivaten wird aber diese Benzylidenbase nicht vermittelst Wasser, wenigstens nicht innerhalb 15 Minuten, in die Ammoniumbase übergeführt. Deshalb erfährt eine gelbe, benzolische Lösung der Base durch Wasser keine Entfärbung. Natürlich erhält man mit Säuren sofort die Ammoniumsalze. Das Chinolin reiht sich in dieser Beziehung dem Acridin an, während sich das Isochinolin dem Pyridin ähnlich verhält.

Indolinreihe.

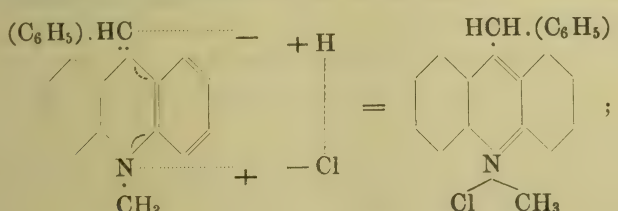
Gleich nachdem die Constitution der Isopapaverinbasen[1]) erkannt wurde, habe ich die Analogie mit den Indolinen von R. Brunner und mit der E. Fischer'schen Base hervorgehoben. Die Richtigkeit dieser Auffassung ist durch eine weitere Arbeit von R. Brunner[2]) über die Ueberführung von Indolinone in Alkylenindolinane mit Hülfe der Grignard'schen Reaction bestätigt worden.

Er fand auch hier den Uebergang:



Acridinreihe.

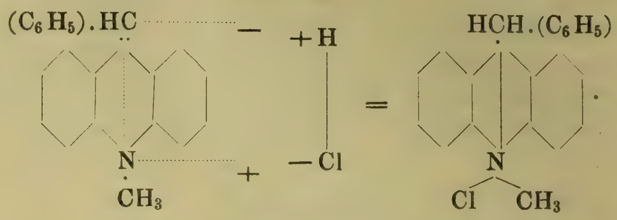
Das mit Hock[3]) und Bünzly auf zwei Wegen dargestellte Benzylidenmethylacridan geht mit Säuren glatt in die Ammoniumsalze des *N*-Methylacridins über. Im Sinne der Thiele'schen Theorie wäre dieser Vorgang so zu formuliren:



---

[1]) Diese Berichte 37, 524 [1904].
[2]) Diese Berichte 38, 1358 [1904].
[3]) Diese Berichte 37, 1565 [1904].

oder wenn man für das Acridin die Formel mit der Mittelbindung vorzieht:



Diese Formeln mögen als Schema für die nachfolgenden Alkyliden-Acridane, -Xanthene und -Thioxanthene dienen.

A. Schmid hat auf meine Veranlassung einige Versuche mit dem 9-Methylacridinjodmethylat ausgeführt in der Hoffnung, die Carbinolbase oder die Methylenbase isoliren zu können.

Das 9-Methylacridin entsteht in einer Ausbeute von 50—60 pCt. nach der Methode von Bernthsen[1]) aus Diphenylamin und Essigsäure. Bezüglich seines Schmelzpunktes herrscht einige Unsicherheit; während Bernthsen 114° angiebt, ist diese Base von O. Fischer und Besthorn[2]) mit dem Schmp. 92—94° (aus Ligroïn) beschrieben worden. Wir fanden, dass die reine Base — aus Benzol oder Petroläther krystallisirt oder sublimirt — stets den Schmp. 115° hatte, dass sie aber aus absolutem Aethylalkohol in leicht verwitternden Krystallen vom Schmp. 98° sich ausscheidet. Sie enthalten Krystallalkohol, den sie an der Luft verlieren und dann ebenfalls bei 115° schmelzen. Aus Methylalkohol erhält man ebenfalls alkoholhaltige Krystalle vom Schmp. 96°, die das gleiche Verhalten zeigen.

Der Siedepunkt des Methylacridins liegt bei 740 mm, 2° höher als der des Quecksilbers, also bei 359—360°. Zugleich fanden wir den Siedepunkt des Acridins, der ebenfalls noch unbekannt war, 11—12° unter demjenigen des Quecksilbers, also bei 345—346°.

Das tertiäre Pikrat des Methylacridins bildet schwer lösliche, gelbe mit grünlichem Glanze Nadeln vom Schmp. 220—221°.

0.1370 g Sbst.: 0.2880 g CO_2, 0.0407 g H_2O.

$C_{20}H_{14}N_4O_7$. Ber. C 56.85, H 3.34.

Gef. » 57.33, » 3.32.

Die quartären Salze wurden durch Einwirkung von Jodmethyl oder Methylsulfat dargestellt. Das quartäre Methylpikrat wird aus den Salzlösungen mit alkoholischer Pikrinsäure gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet gelbbraune Prismen, die bei 184° dunkler werden und bei 199° unter Gasentwickelung schmelzen.

[1]) Diese Berichte 16, 767 [1883]. [2]) Diese Berichte 16, 74 [1883].

0.0965 g Sbst.: 0.2055 g CO_2, 0.0333 g H_2O.

$C_{21}H_{14}N_4O_7$. Ber. C 57.76, H 3.69.

Gef. » 58.08, » 3.86.

Verschiedene Versuche, die Carbinolbase oder die Methylenbase in analysenreiner Form zu gewinnen, scheiterten an der grossen Oxydirbarkeit dieser Verbindungen. In der That kann man stets in den Präparaten *N*-Methylacridon (Schmp. 201°), das an seiner charakteristischen Fluorescenz und Schmelzpunkt erkannt werden kann, nachweisen. Andererseits scheint aber diese Base noch Condensationen zu erleiden, denn man erhält mit Säure blos immer nur einen Theil der Ammoniumsalze zurück. Die Analysen der verschiedenen Präparate schwanken zwischen Werthen für die beiden Basen, ohne dass man durch Erwärmen der Substanz zu denen des Methylen-Methylacridins gelangen kann. Zu gleicher Zeit bildet sich ein Condensationsproduct, das sich in Salzsäure zu einem grünen Farbstoff löst. Wir versuchten die Rohbase direct zu destilliren. Als Resultat erhielten wir hauptsächlich Methylacridin, was der Bildung beim Benzylpyridin aus der Benzylidenbase entspricht. Ausserdem findet sich aber im Destillat ein intensiv roth gefärbter Körper, der in kochendem Alkohol sehr schwer löslich ist, leicht löslich dagegen in kaltem Benzol. Er krystallisirt in kleinen, dunkelrothen Polyedern, die einen ausgesprochenen blauen Oberflächenglanz besitzen, und schmilzt glatt bei 250—251°. Er lässt sich auch sublimiren. Die Menge des entstandenen Körpers war zur Analyse zu gering. Unter Umständen entstehen durch Fällung in verdünnter Lösung der quartären Salze feine, lange Nadeln, die rasch abgesogen und getrocknet werden müssen, da sie sonst zusammengehen und ein gelbes Harz bilden. Der Schmelzpunkt ist nicht scharf bei 84—88°, die Analysen stimmen auf ein Product, das aus zwei Molekülen der Carbinolbase unter Austritt von einem Molekül Wasser entstanden sein könnte.

$(C_{15}H_{14}N)_2O$. Ber. C 83.33, H 6.48.

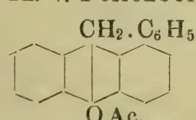
Gef. » 82.96, » 6.32.

See errata v. 38 p. 4613

Xanthenreihe.

Ausgeführt von H. Bünzly und Th. v. Fellenberg.

Benzylxanthyliumsalze,



Wir liessen auf die ätherische Lösung von Benzylmagnesiumchlorid (5.7 g) eine heisse benzolische von Xanthon (5 g) einwirken. Der zuerst ausfallende farblose Niederschlag scheint ein Additionsproduct der beiden Ingredientien zu sein, bei dessen Bildung die Grig-

nard'sche Reaction noch nicht stattgefunden hat. Beim weiteren Kochen auf dem Wasserbade geht er wieder in Lösung, und man erhält eine beinahe farblose Flüssigkeit, welche, mit Wasser oder Säuren versetzt, die intensive Farbenreaction der Xanthyliumchloride giebt. Nach Abdestilliren des Aethers und des Benzols färbt sich die Flüssigkeit orangeroth, und es fällt ein krystallinischer rother Niederschlag aus, der ein Gemisch von Oxoniumchlorid mit grösseren oder geringeren Mengen der Benzylidenbase und des Carbinols darstellt. Dieses Rohproduct wird, je nachdem man die Salze des Benzylxanthyliums oder die Basen erhalten will, verschieden behandelt. Im ersten Falle löst man am besten in warmer Essigsäure und versetzt mit concentrirter Salzsäure und fällt mit den entsprechenden Metallchloriden.

Das Eisenchloriddoppelsalz des Benzylxanthyliums wird durch einen bedeutenden Ueberschuss von krystallisirtem Eisenchlorid aus der Lösung des Benzylxanthyliums in concentrirter Salzsäure in Form braungelber, metallglänzender Krystalle gefällt, die aus chlorwasserstoffhaltigem Eisessig umkrystallisirt werden und den Schmp. 148—150° zeigen (unter Zersetzung); einige Grade niedriger färben sie sich schwarz. Da bei längerem Kochen auf 100° sich das Salz grün färbte, wurde es im Exsiccator getrocknet.

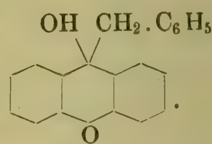
0.2450 g Sbst.: 0.2991 g Chlorsilber.

$C_{20}H_{15}OCl.FeCl_3$. Ber. Cl 30.25. Gef. Cl 30.18.

In Aceton ist das Salz leicht löslich; Wasser fällt daraus hauptsächlich Benzylidenxanthen.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz krystallisirt in orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 144—146°.

Benzylxanthenol,



Man erhält das Carbinol in guter Ausbeute und rein, wenn man das dunkle Rohproduct der Grignard'schen Reaction, das nicht über 105° erhitzt worden war, vorsichtig mit geringen (um die Bildung von Magnesiumoxychlorid zu vermeiden) Mengen Eis versetzt, wobei es sich hell färbt und krystallinisch wird. Es wird mit Petroläther wiederholt ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels erhält man ein Gemisch des Carbinols und wenig Benzylidenverbindung (aus 5 g Xanthon — 6 g). Die Benzylidenbase ist in Petroläther 15 Mal löslicher als das Carbinol. Kocht man das Gemisch mit der 5—6-fachen Menge dieses Lösungsmittels, so bleibt reines Carbinol

ungelöst, das nach dem Umkrystallisiren lange, feine, seidenartige, farblose Nadeln bildet, die bei 132° schmelzen.

0.1212 g Sbst. (im Exsiccator getrocknet): 0.3706 g CO_2, 0.0626 g H_2O.

$C_{20}H_{16}O_2$. Ber. C 83.30, H 5.59.

Gef. » 83.39, » 5.79.

Das Carbinol ist in Alkohol, Benzol und Chloroform sehr leicht löslich, schwerer in Petroläther und Ligroïn. In Essigsäure ist es farblos löslich, ein Tropfen Salzsäure ruft die orange Farbe der Xanthyliumsalze hervor. Ebenso löslich ist das Benzylxanthenol in allen Mineralsäuren in Form der Oxoniumsalze.

Benzyliden-Xanthen, $C_6H_4 < \overset{\displaystyle CH.C_6H_5}{\overset{\|}{C}} \underset{O}{\;} > C_6H_4$.

Diese Substanz bildet sich bei der Neutralisation der Benzylxanthyliumsalze mit Alkalien, aber auch, wenn man die sauren Lösungen mit viel Wasser versetzt. Das Rohproduct der Grignard'schen Reaction enthält ebenfalls geringe Mengen davon. Aus der acetonischen Lösung des Eisendoppelsalzes wird es durch Versetzen mit Wasser erhalten. Beim Erhitzen des Carbinols in neutralen Lösungsmitteln oder Essigsäure bildet sich ebenfalls der Benzylidenkörper. Die Wasserabspaltung lässt sich sehr schön quantitativ verfolgen:

0.1782 g Benzylxanthenol wurden bei 140° bis zum constanten Gewicht erwärmt und verloren 0.0114 g Wasser.

Ber. Wassermenge 6.39. Gef. Wassermenge 6.40.

Der gelbe flüssige Rest ist reines Benzylidenxanthen, welches leicht beim Erkalten erstarrt. Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in gelben Nadeln vom Schmp. 114—115°. Sie lässt sich, wenn auch unter Zersetzung, sublimiren. Von Alkohol, Benzol und Chloroform wird sie leicht aufgenommen; schwerer aber immerhin leicht löslich ist sie in Aether und Petroläther. Ein Präparat, aus Alkohol krystallisirt und bei 100° getrocknet, wurde analysirt

0.1005 g Sbst.: 0.3273 g CO_2, 0.0481 g H_2O.

$C_{20}H_{14}O$. Ber. C 88.85, H 5.22.

Gef. » 88.82, » 5.36.

Beim Destillieren mit Wasserdämpfen in Gegenwart von Luft wird sie genau wie der Eine von uns das in Gemeinschaft mit Hock für das analoge Benzylidenmethylacridan nachgewiesen hat, zu Xanthon und Benzaldehyd oxydirt; doch findet diese Oxydation erst beim Erwärmen und nicht mit derselben Leichtigkeit, wie in der Acridinreihe statt.

Mit allen Mineralsäuren oder ihren Dämpfen färbt sich das feste Benzylidenxanthen genau wie die Carbinole der Xanthenreihe.

Benzyl-Xanthen, $C_6H_4 < \overset{CH_2 . C_6H_5}{\overset{|}{CH}} > C_6H_4$ (über O verbunden).

Bringt man Benzyliden-Xanthen oder das Carbinol in Essigsäureanhydridlösung mit Jodwasserstoffsäure (Sdp. 126°) zusammen, so findet lebhafte Reaction unter Wärmeentwickelung statt, während Jod dampfförmig entweicht. Durch Erwärmen wird die Reaction zu Ende geführt; die Flüssigkeit ist nun farblos und setzt beim Erkalten glänzende Nadeln des reducirten Körpers ab, die bei 71—72° schmelzen. Die Substanz wurde im Exsiccator getrocknet.

0.1103 g Sbst.: 0.3556 g CO_2, 0.0629 g H_2O.

$C_{20}H_{16}O$. Ber. C 88.20, H 5.92.

Gef. » 87.92, » 6.38.

In Alkohol und Petroläther ist das Xanthen nicht leicht löslich. Essigsäure und Salzsäure lösen es beim Erwärmen ohne Färbung. Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte kaum. Erwärmt man, so tritt erst bei 70° Gelbfärbung nnd Fluorescenz auf. Durch Zusatz von Oxydationsmitteln kann leicht Alles in das orangerothe Salz des Benzyl-Xanthyliums verwandelt werden.

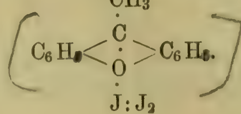
Uebergang des Benzyliden-Xanthens in die Benzyl-Xanthyliumsalze.

Am besten kann man die Geschwindigkeit und Vollständigkeit dieser uns hier speciell interessirenden Reaction verfolgen, wenn man in eine farblose Lösung des Xanthens in Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur eine Mineralsäure bringt; sofort tritt die gelbrothe Farbe der Xanthyliumsalze auf, welche nach einigen Minuten die maximale Intensität erreicht.

Aus einer derartigen mit Salzsäure versetzten Lösung lässt sich das Eisendoppelsalz vom Schmp. 148—152° fällen.

9-Methyl-Xanthyliumsalze.

In der Absicht, Methylen-Xanthen darzustellen, liessen wir Methylmagnesiumjodid auf Xanthon einwirken. Die Reaktionsmasse färbte sich bald und es fällt ein orangefarbener krystallinischer Körper aus. Wird die ganze Masse mit Salzsäure behandelt, so scheiden sich voluminöse, krystallinische, violettschwarze Massen eines Jodsalzes aus. Die Analyse liess es als Trijodid erkennen.



0.1143 g Sbst.: 0.1265 g CO_2, 0.0283 g H_2O.

$C_{14}H_{11}OJ_3$. Ber. C 29.19, H 1.92.

Gef. » 30.18, » 2.70.

Die Substanz ist in Aceton und Chloroform leicht löslich, lässt sich aber nicht gut umkrystallisiren. Nach den Beobachtungen über die Wirkungsweise von Jodwasserstoffsäure auf Benzylxanthyliumsalze war es nicht auffallend, wenn das normale Jodid unter den Reactionsbedingungen in ein Molekül Methylxanthylen und ein Molekül Trijodid verwandelt wird.

Eisenchloriddoppelsalz: Die Rohmasse der Grignard'schen Reaction wird mit Petroläther ausgezogen und nach Verjagen desselben das Extract in Salzsäure gelöst und mit Eisenchlorid gefällt. Es entstehen kleine gelbbraune Nadeln, die bei 160° halbfest werden und erst bei 240° schmelzen. Wie unten näher angeführt werden soll, ist die Methylbase sehr leicht oxydabel. Dies ist auch am Eisensalz zu bemerken, welches stets etwas Xanthon enthält und nach Benzaldehyd riecht. Doch zeigen die Verbrennungen immerhin, dass wir es mit der Verbindung $C_{14}H_{11}OCl, FeCl_3$ zu thun haben.

Das Quecksilberdoppelsalz ist reiner als das Eisensalz zu erhalten, da dem Mercurichlorid nicht die oxydirende Wirkung des Ferrisalzes zukommt. Es krystallisirt in hübschen gelbrothen Nadeln vom Schmp. 189—190°.

0.1704 g Sbst. (im Exsiccator getrocknet): 0.1458 g Silberchlorid.

$C_{14}H_{11}OCl, HgCl_2$. Ber. Cl 21.19. Gef. Cl 21.15.

Bei den Versuchen, das 9-Methylxanthenol oder das Methylenxanthen aus den Oxoniumsalzen zu gewinnen, machten wir dieselben Erfahrungen, wie bei der Zersetzung des analogen 9-Methylacridinjodmethylats. Die entstandenen Basen stellen ein gelbgrünliches Gemisch von mehreren Körpern dar, aus denen nach kurzer Zeit nur ein Theil des Oxoniumsalzes regenerirt werden kann. Der Grund dazu ist, soweit unsere Beobachtungen reichen, erstens die leichte Oxydirbarkeit an der Luft zu Xanthon, das stets aus den Präparaten, dank seiner Schwerlöslichkeit in Petroläther, isolirt werden kann; ausserdem erleiden die Basen noch eine andere Veränderung, wie es scheint, eine Condensation zu höher molekularen Gebilden. Es ist nicht ausgeschlossen, dass dem Formaldehyd, der sich hier analog der Entstehung des Benzaldehyds aus dem Benzylkörper bilden sollte, eine Rolle zukommt. Nicht destoweniger gelang es uns, als wir eine kalte, verdünnte Lösung des Oxoniumsalzes in verdünnte, kalte Natronlauge einfliessen liessen, hellgelb gefärbte, lange Nadeln vom Schmp. 96—99° zu isoliren, die, rasch im Vacuum getrocknet, die Analysenzahlen des Methylxanthenols gaben.

0.1310 g Sbst.: 0.3821 g CO_2, 0.0627 g H_2O.

$C_{14}H_{12}O_2$. Ber. C 79.21, H 5.71.

Gef. » 79.53, » 5.36.

Dieses Präparat enthielt geringe Mengen von Xanthon, während sich der grösste Theil in Säuren zum orangefarbenen Oxoniumsalze löste. Lässt man den Niederschlag einige Zeit in der Flüssigkeit oder an der Luft stehen, so färbt er sich bald stark gelb und fliesst zu einem ebensogefärbten Harz zusammen. Aus diesem Harze lässt sich stets durch Petroläther Xanthon isoliren, neben

einem gelben, leicht veränderlichen, äusserst leicht löslichen Oele, das wahrscheinlich das durch Zersetzungs- und Condensations-Producte verunreinigte Methylenxanthen $C_{14}H_{10}O$, welches einen sehr niedrigen Schmelzpunkt haben muss, vorstellt, da man mit Säuren daraus neben einem grünen Farbstoff stets Xanthyliumsalz gewinnen kann. Diese Verwandlung lässt sich genau wie der Uebergang des Benzylidenxanthens in die Xanthyliumsalze im Sinne der Restvalenztheorie deuten.

Thioxanthenreihe

von Theodor v. Fellenberg.

9-Benzylthioxanthenol.

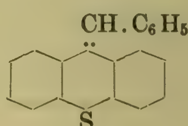
Die Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf Thioxanthon verläuft einerseits der von Bünzly und Decker[1]) beschriebenen Einwirkung des Phenylmagnesiumbromids, andererseits der Darstellung des oben beschriebenen Xanthens analog. Wir brauchten 100 pCt. Ueberschuss des Chlorids und erwärmten nicht höher als 108°. Die chocoladenbraune Masse wird mit wenig Eis versetzt und wiederholt, wie oben angegeben, mit Petroläther ausgezogen. Wir erhielten aus 5 g Thioxanthon 6.2 g des Gemisches von Carbinol und Benzylidenkörper. Das trockene schwachgelbe Extract wird zur Trennung der beiden Körper mit der 12-fachen Menge Petroläther während 5—10 Minuten gekocht. Das Thioxanthenol bleibt ungelöst und wird durch abwechselndes Krystallisiren in Petroläther und Alkohol gereinigt. Es stellt farblose Nädelchen vom Schmp. 133° dar. Es wurde im Exsiccator getrocknet.

0.1277 g Sbst.: 0.3692 g CO_2, 0.0606 g H_2O.

$C_{20}H_{16}OS$. Ber. C 78.90, H 5.30.

Gef. » 78.85, » 5.31.

Das Carbinol ist in Chloroform und in Benzol leicht löslich, ziemlich löslich in Alkohol und schwer löslich in Petroläther. In Eisessig wird es leicht farblos aufgenommen. Mineralsäuren lösen es mit der intensiv rothen Farbe der Thioxanthyliumsalze, concentrirte Säuren mit der prachtvollen, gelbgrünen Fluorescenz. Alle Versuche, den Aethyläther durch Kochen mit absolutem Alkohol darzustellen, misslangen.

Benzyliden-Thioxanthen, 

.

Diese Verbindung entsteht theilweise bei der Grignard'schen Synthese. Auch entsteht sie glatt aus dem Carbinol, wenn man es einige Zeit auf 140° erwärmt.

---

[1]) Diese Berichte 37, 2936 [1905].

0.4212 g Sbst. verlieren, bis zum constanten Gewicht auf diese Temperatur erwärmt, 0.0245 g H_2O.

$C_{20}H_{16}OS$. Ber. H_2O 5.91. Gef. H_2O 5.82.

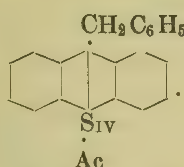
Ferner kann man die Wasserabspaltung auch aus dem Carbinol durch Kochen in Eisessig bewirken, deshalb erhält man beim Aufkochen der rohen Grignard'schen Reactionsmasse mit Eisessig ausschliesslich die ungesättigte Verbindung.

Mit Petroläther erhält man aus dem Rückstand den reinen Körper in Form von kaum gefärbten Nadeln vom Schmp. 114—115^0, die sich unzersetzt sublimiren lassen.

0.1143 g Sbst.: 0.3503 g CO_2, 0.0522 g H_2O.

$C_{20}H_{14}S$. Ber. C 83.86, H 4.93.
Gef. » 83.58, » 5.11.

In Petroläther ist die Substanz etwa 20 Mal leichter löslich als das Carbinol, von den übrigen Lösungsmitteln wird sie auch bedeutend leichter aufgenommen. In Mineralsäuren löst sie sich sofort mit der Farbe der Thioxanthyliumsalze. Die farblose Lösung in Essigsäure erzeugt mit einem Tropfen Salzsäure sofort die Oxoniumsalzfärbung. Dieser Vorgang ist genau wie bei den Xanthenkörpern vom Standpunkt der Restvalenztheorie leicht zu erklären.

Benzylthioxanthyliumsalze, 

Sowohl die Benzyliden- als auch die Carbinol-Verbindung geben mit allen Mineralsäuren von genügender Concentration der Oxoniumsalze rothe Lösungen, die den homologen Phenylxanthyliumlösungen gegenüber etwas heller gefärbt sind, sich sonst denselben vollständig gleich verhalten. In krystallinischem Zustande haben wir das Eisenchloriddoppelsalz dargestellt, das aber in Folge der Oxydation, zu Benzaldehyd und Thioxanthon, sich nicht gut umkrystallisiren lässt. Es bildet glänzende, zinnoberrothe Blättchen, die bei 120^0 sich bräunen, bei 135^0 sintern und bei 155^0 vollkommen schmelzen.

0.1324 g Sbst.: 0.2462 g CO_2, 0.0403 g H_2O.

$C_{20}H_{15}SCl, FeCl_3$. Ber. C 49.48, H 3.12.
Gef. » 50.71, » 3.32.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz fällt als carminrothes, krystallinisches Pulver aus, welches bei 148—149^0 unter Bräunung schmilzt.

0.1207 g Sbst.: 0.0887 g AgCl.

Ber. Cl 17.91. Gef. Cl 18.17.

Benzylthioxanthen, $C_6H_4<\underset{S}{\overset{H\diagdown\ \diagup CH_2.C_6H_5}{C}}>C_6H_4$.

3 g Carbinolbase werden in 10 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und die gut erkaltete Lösung mit Jodwasserstoffsäure versetzt. Nach Beendigung der Reaction und Verjagung des Jods scheidet sich aus der farblos gewordenen Lösung das Reductionsproduct in glänzenden Nadeln ab, die nach Umkrystallisiren aus Alkohol 2.7 g wiegen und bei 127° schmelzen.

0.0912 g Sbst.: 0.2784 g CO_2, 0.0462 g H_2O.

$C_{20}H_{16}S$. Ber. C 83.28, H 5.59.
Gef. » 83.26, » 5.66.

Das Benzylthioxanthen ist in Petroläther und kaltem Alkohol schwer löslich. Leicht löst es sich in Essigsäure und concentrirter Salzsäure vollkommen farblos. Von kalter, concentrirter Schwefelsäure wird es kaum aufgenommen, diese Lösung färbt sich erst bei 75° roth unter Bildung des Benzylthioxanthyliumsalzes. Die alkoholische oder essigsaure Lösung kann man mit $FeCl_3$ zuerst zum rothen Thioxanthylium oxydiren, beim Erwärmen tritt Benzaldehydgeruch und Thioxanthon auf.

Methylthioxanthylium.

Die Reaction zwischen Thioxanthon und Methylmagnesiumjodid führte zu Thioxanthyliumverbindungen, von denen wir das Quecksilberchloridsalz als braunrothe Krystalle, die zwischen 156—160° schmolzen, analysirt haben.

0.1351 g Sbst.: 0.1137 g Chlorsilber.

$C_{14}H_{11}SCl.HgCl_2$. Ber. Cl 20.54. Gef. Cl 20.81.

Das Eisendoppelsalz stellt ein braunrothes, krystallinisches Pulver dar, das bei 200° unter Zersetzung schmilzt. Die Versuche, das Carbinol zu gewinnen, haben kein befriedigendes Resultat ergeben, weil der Körper äusserst leicht Wasser abspaltet. Nach den beschriebenen Methoden durch Extraction mit Petroläther erhält man neben nicht krystallisirenden Oelen, die die Methylenthioxantylenbase vorstellen, da sie sich glatt in Säuren zu den Thioniumsalzen lösen, den Methyläther des Methylthioxanthenols, der offenbar während der Grignard'schen Reaction entstanden ist, wie leicht verständlich. Im Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrocknet.

0.1207 g Sbst.: 0.3289 g CO_2, 0.0650 g H_2O. — 0.1119 g Sbst.: 0.3042 g CO_2, 0.0604 g H_2O.

$C_{15}H_{14}OS$. Ber. C 74.38, H 5.78.
Gef. » 74.32, 74.14, » 5.03, 6.03.

Der Körper stellt vollkommen farblose, durchsichtige, hexagonale Tafeln vom Schmp. 98—99°, unter Gasentwickelung, dar. Dieser Methyläther zeigt die unerwartete Eigenschaft, auf 50—60° erhitzt, den Methylalkohol zu ver-

lieren, deshalb kann er bloss aus niedrig siedenden Lösungsmitteln krystallisirt werden. Es scheint dies eine allgemeine Reaction derartiger Aether zu sein; dieser Gegenstand soll verfolgt werden.

Die Menge des sich entwickelnden Alkohols haben wir bestimmt.

0.2219 g Sbst.: Gewichtsverlust 0.0289 g. — 0.1907 g Sbst.: Gewichtsverlust 0.0245 g.

$C_{15}H_{14}SO$. Ber. CH_3OH 13.22. Gef. CH_3OH 13.02, 12.85.

Das 9-Methylenthioxanthen, $C_{14}H_{10}S$, ist ein gelbes, leicht durch Luft zu Thioxanthon sich oxydirendes Oel, das schwer rein zu erhalten ist. Es wird unter —17° theilweise fest und ein Theil schmilzt erst wieder bei 45°. Mineralsäuren erzeugen Lösungen der rothen Methylthioxanthyliumsalze.

9-Methylthioxanthen, $C_{14}H_{12}S$.

Die Reduction des Methylenkörpers mit Jodwasserstoffsäure gelingt nicht; denn die Halogene oxydiren nicht nur diesen Körper wieder zu Thioxanthyliumsalzen, sondern Letztere sogar zu Thioxanthon, das in reichlicher Menge als Endproduct der Reaction auftritt. Setzt man Phosphor zu und hält die Temperatur unterhalb 45°, so erhält man neben einer Menge unlöslicher Polyjodide ein farbloses, bei 74° schmelzendes Reductionsproduct. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich nicht in der Kälte, aber bereits bei 45°. In Gegenwart von Halogen oxydirt es verdünnte Salpetersäure zuerst zum Thioniumsalze und dann zu Thioxanthon. Auch an der Luft oxydirt es sich allmählich und löst sich nun in Säuren mit der Thioniumsalzfärbung.

---

438. John Cannell Cain: Zur Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazoniumsalze.

(Eingegangen am 29. Juni 1905.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung »Zur Zersetzungsgeschwindigkeit des *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorids«[1]) spricht Hr. C. Schwalbe die Vermuthung aus, dass die von Frank Nicoll und mir[2]) veröffentlichten Untersuchungen über die Zersetzungsgeschwindigkeit von Diazoverbindungen mit absolut reinen Basen angestellt worden, und deshalb unsere Schlussfolgerungen für technische Diazolösungen nicht zutreffend seien. Hr. Schwalbe macht ferner darauf aufmerksam, dass für die Technik Versuche über die Beständigkeit von Diazosalzen in Gegenwart von Essigsäure von grossem Interesse wären.

Ich möchte dazu bemerken, dass unsere Versuche — entgegen der Vermuthung des Hrn. Schwalbe — mit technischem Material an-

[1]) Diese Berichte 38, 2196 [1905].
[2]) Journ. Chem. Soc. 81, 1412 [1902].

gestellt worden waren; das *p*-Nitroanilin war das von der Clayton Aniline Co. in Manchester hergestellte Product. In unserer Abhandlung heisst es auch ausdrücklich: »Alle unsere Lösungen wurden wie im Grossen hergestellt.«

In vorliegender Abhandlung sollen nun Versuche beschrieben werden, welche ich seit der ersten Mittheilung angestellt, aber noch nicht veröffentlicht habe, und welche sich auf die Zersetzung von Benzoldiazoniumchlorid in essigsaurer Lösung, sowie auf die Zersetzung der Diazoniumsalze von anderen Säuren beziehen.

Die Versuche im Jahre 1902 waren mit technischen Basen und technischem Nitrit angestellt, und die Diazotirung, wie im Grossen, bis zur deutlichen Reaction auf Jodkaliumstärkepapier ausgeführt worden. Wir arbeiteten also, wie Hr. Schwalbe erwähnt, mit einem sehr geringen Ueberschuss an freier salpetriger Säure.

Die Menge der Salzsäure betrug, wie Hr. Schwalbe aus unserer Abhandlung hätte ersehen können, nur bei den drei Nitroanilinen $4^1/_2$ Mol., in allen andern Fällen aber, genau wie im Grossen, 3 Mol. Viele technische Vorschriften empfehlen für die Diazotirung des *p*-Nitroanilins sogar noch mehr als $4^1/_2$ Mol. (vergl. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, 3. Aufl., Bd. I, S. 126). Natürlich kann man auch in diesem Falle mit 3 Mol. auskommen.

Es besteht natürlich eine beträchtliche Verschiedenheit zwischen der so erhaltenen Diazolösung und der von Hantzsch[1]) durch Auflösen von chemisch reinem, trockenem Diazoniumsalz in Wasser bereiteten Lösung. Trotz der Anwesenheit von freier salpetriger Säure, von einem Mol. Natriumchlorid (vom Nitrit herrührend) und von überschüssiger Salzsäure bei unseren Versuchen stimmen aber unsere Resultate mit denjenigen von Hantzsch überall, wo bei den gleichen Temperaturen gearbeitet wurde, ausgezeichnet überein: Einen besonderen Einfluss der freien salpetrigen Säure konnten wir durchaus nicht beobachten. Die Concentration unserer Lösungen war nicht so gross, wie in der Technik üblich; indessen haben unsere eigenen Versuche und diejenigen von Hantzsch gezeigt, dass die Concentration der Lösung keinen Einfluss auf den Reactionsverlauf hat.

Bevor ich die neuen Versuche beschreibe, will ich noch betonen, dass die von Hrn. Schwalbe angewandte Methode der Titration durch Kuppelung mit β-Naphtol sehr ungenau ist. Nicoll und ich erprobten die Methode, verliessen sie aber nach sorgfältigen Vorversuchen als unzuverlässig, obwohl der Eine von uns in dieser Methode durch Ausübuug in der Technik eine mehrjährige Erfahrung besitzt. Die

---

[1]) Diese Berichte 33, 2525 [1900].

Ungenauigkeit erkennt man auch, wenn man die von Hirsch[1]) angegebenen Zahlen nach der Formel $C = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A - x}$ berechnet. Die aus seinen Zahlen erhältlichen Werthe für C weichen sehr stark von einander ab, während es doch bekannt ist, dass die Reaction nach jener Gleichung verläuft.

Wir waren deshalb genöthigt, für unsere Versuche die auch von Hantzsch als die einzig genaue gewählte Methode der Messung des entwickelten Stickstoffs anzuwenden; die Einzelheiten der Ausführung sind in der Abhandlung von Nicoll und mir beschrieben.

Zersetzungsgeschwindigkeit von Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat.

Die Lösung von Benzoldiazoniumchlorid wurde nach den Angaben der früheren Mittheilung (loc. cit) bereitet. Ein blinder Versuch ergab genau denselben Werth für C, berechnet nach der obigen Gleichung, wie früher. Bei dem folgenden Versuche wurde dann Natriumacetat (bei gleichbleibender Concentration) hinzugefügt, bis keine freie Mineralsäure mehr vorhanden war. Bei Beginn des Versuches befand sich daher das Benzoldiazoniumchlorid in mineralsäurefreier Lösung. Da aber während der Zersetzung ein Mol. Salzsäure frei wird, so wird die Lösung allmählich mineralsauer. Die folgenden Zahlen wurden erhalten.

Temperatur 50°.
A = 58.64 ccm (10° und 756 mm).

t	x	C
7	21.8	0.0288
8	24.4	0.0292
9	26.8	0.0295
10	28.9	0.0295
12	32.6	0.0294
14	35.8	0.0292
16	38.7	0.0293
19	42.1	0.0289
	Mittel . .	0.0292

Der bei dem blinden Versuch und auch bei den früheren Versuchen erhaltene Werth war 0.0298; die Zersetzungsgeschwindigkeit des Benzoldiazoniumchlorids in Gegenwart von Essigsäure (bei Beginn) bleibt also unverändert. Da nach der Behandlung der Flüssigkeit mit Natriumacetat während des Verlaufs der Reaction freie Salzsäure wieder auftritt, so kann kein Benzoldiazoniumacetat anwesend sein; d. h. das

[1]) Diese Berichte 24, 324 [1891].

Chlorid bleibt in Gegenwart von Natriumacetat unverändert. Es ist daher auch nicht zu erwarten, dass die durch Zusatz von Natriumacetat von Mineralsäure befreite Diazolösung einen anderen Zersetzungscoëfficienten haben sollte als den bei den früheren Versuchen ermittelten.

Bei einem zweiten Versuche wurde ein Ueberschuss von Natriumacetat zur Diazolösung gegeben, so dass auch während der Zersetzung keine freie Mineralsäure auftreten konnte. In diesem Falle erfolgt jedoch Kuppelung des gebildeten Phenols mit einem Theile des Diazoniumchlorids zum Azofarbstoff; es wird daher nicht der gesammte Stickstoff als Gas entwickelt, und die Methode versagt in diesem speciellen Falle. Die erhaltenen Zahlen zeigen indessen, dass sehr wahrscheinlich die Zersetzungsgeschwindigkeit nicht grösser als bei dem vorigen Versuche war.

Temperatur 50°.
A = 58.7 ccm (8° und 749 mm).

t	x	C
8	21.0	0.0240
10	23.8	0.0226
12	26.6	0.0218
14	28.3	0.0204
16	30.0	0.0194
19	31.5	0.0176

Die niedrigeren und allmählich abfallenden Werthe für C lassen die Bildung des Azofarbstoffs deutlich erkennen.

Trotz der Feststellung von Hantzsch einerseits und von Nicoll und mir andererseits bezweifelt Hr. Schwalbe, dass die Menge der freien Mineralsäure ohne Einfluss auf die Beständigkeit der Diazolösung sei. Allerdings nimmt man in den Farbenfabriken gewöhnlich an, dass ein Ueberschuss von Mineralsäure die Beständigkeit erhöht; ich halte dieses aber für einen Irrthum, wie auch aus den unten mitgetheilten Versuchen hervorzugehen scheint.

Die Schwefelsäure macht allerdings eine Ausnahme. Wenn die Menge dieser Säure stark erhöht wird (schliesslich bis zu 35 pCt.), so spielt ihre Affinität zum Wasser eine Rolle und beeinträchtigt die normale Reaction des Diazosalzes mit Wasser. Indirect wird also die Stabilität anscheinend erhöht.

Zersetzungsgeschwindigkeit von Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart verschiedener Mengen Salzsäure.

Alle Versuche waren mit den früheren direct vergleichbar; nur die Menge der Salzsäure wurde variirt.

Temperatur 50⁰.

I. 20 Mol. HCl
A=60.2 ccm (10.5⁰, 738 mm).

t	x	C
8	24.7	0.0287
9	27.1	0.0288
10	29.5	0.0292
11	31.7	0.0295
12	33.6	0.0296
13	35.3	0.0295
14	36.9	0.0294
15	38.5	0.0295
17	41.3	0.0296
19	43.5	0.0293
21	45.6	0.0293
Mittel . .		0.0293

II. 60 Mol. HCl.
A = 59.1 ccm (6⁰, 738 mm)

t	x	C
8	24.2	0.0286
9	26.9	0.0292
10	29.5	0.0300
11	31.5	0.0300
12	33.5	0.0303
13	35.3	0.0304
14	37.1	0.0306
15	38.6	0.0306
17	41.4	0.0308
19	43.6	0.0306
Mittel . .		0.0301

III. 100 Mol. HCl.
A = 59.3 ccm (9⁰, 744 mm).

t	x	C
11	31.1	0.0294
12	33.4	0.0300
13	35.3	0.0302
14	37.0	0.0303
16	40.2	0.0308
22	46.8	0.0307
Mittel . .		0.0302

Wir haben also die Werthe für C:

1. freie Salzsäure mit Natriumacetat neutralisirt 0.0292
2. 3 Mol. Salzsäure zum Diazotiren verwandt . . 0.0298
3. 20 » » » » » . . 0.0293
4. 60 » » » » » . . 0.0301
5. 100 » » » » » . . 0.0302

Diese Zahlen schwanken nur innerhalb der Versuchsfehler. Man muss daher schliessen, dass die Mineralsäure keinerlei Einfluss auf die Beständigkeit des Diazoniumsalzes ausübt.

Zersetzungsgeschwindigkeit von Benzoldiazoniumsulfat in Gegenwart verschiedener Mengen von Schwefelsäure.

Temperatur 50⁰.

I. 3 Aequivalente H_2SO_4 (1 pCt. H_2SO_4).
A = 58.9 ccm (10⁰, 753 mm).

t	x	C
10	29.3	0.0299
11	31.5	0.0302
12	33.4	0.0303
13	35.2	0.0304
14	36.8	0.0304
15	38.4	0.0305
16	39.8	0.0305
17	41.0	0.0304
18	42.2	0.0304
19	43.2	0.0302
21	45.3	0.0303
24	47.7	0.0300
29	50.7	0.0295
Mittel . .		0.0302

II. 21 Aequivalente H_2SO_4 (7.4 pCt. H_2SO_4).
A = 59.65 ccm (7.5⁰, 736 mm).

t	x	C
7	20.3	0.0258
8	22.4	0.0256
9	24.5	0.0255
10	26.6	0.0256
11	28.6	0.0258
12	30.5	0.0259
14	34.4	0.0266
16	37.2	0.0265
18	39.9	0.0266
20	42.2	0.0267
22	44.2	0.0266
25	46.8	0.0266
Mittel . .		0.0262

Temperatur 50°.

III.

61 Aequival. H_2SO_4 (21 pCt. H_2SO_4).
A = 59.5 ccm (11°, 750 mm).

t	x	C
8	18.7	0.0205
10	22.2	0.0203
12	26.1	0.0209
14	28.7	0.0204
16	31.7	0.0206
18	34.0	0.0204
20	36.2	0.0203
22	38.5	0.0205
24	40.2	0.0204
26	41.8	0.0203
	Mittel . .	0.0204

IV.

100 Aequival. H_2SO_4 (35 pCt. H_2SO_4).
A = 61.0 ccm (11.5°, 732 mm).

t	x	C
12	25.0	0.0191
14	28.3	0.0193
16	31.4	0.0196
18	34.2	0.0198
20	36.7	0.0200
22	38.9	0.0200
24	40.8	0.0200
26	42.6	0.0200
29	44.8	0.0198
36	48.7	0.0193
	Mittel . .	0.0197

In Tabelle I, wo die Menge der angewandten Schwefelsäure, wie üblich, 3 Aequivalenten beträgt, ist der für C erhaltene Werth derselbe, wie bei Anwendung von Salzsäure. Vermehrung der Schwefelsäure erniedrigt indessen den Werth von C, erhöht also die Beständigkeit.

Nach meiner Ansicht ist aber, wie oben erwähnt, diese Wirkung auf die Affinität der Schwefelsäure zum Wasser zurückzuführen.

Zersetzungsgeschwindigkeit anderer Benzoldiazoniumsalze.

Benzoldiazoniumnitrat.

Die Lösung wurde unter Anwendung von 3 Mol. Salpetersäure, im übrigen wie früher bereitet.

Temperatur 50°.
A = 59.2 ccm (7°, 740 mm).

t	x	c
8	24.5	0.0290
9	27.0	0.0294
10	29.2	0.0295
11	31.3	0.0297
12	33.1	0.0296
13	34.8	0.0296
14	36.4	0.0296
15	37.9	0.0296
17	40.5	0.0294
18	41.8	0.0295
20	43.9	0.0294
22	45.8	0.0293
	Mittel . .	0.0295

Benzoldiazoniumnitrat in Gegenwart überschüssiger Salpetersäure, zersetzt sich in derselben Weise wie das Sulfat und das Chlorid.

Benzoldiazoniumoxalat.

Das Anilin wurde unter Anwendung von 3 Aequivalenten Oxalsäure diazotirt; die Lösung enthielt also keine Mineralsäure.

Temperatur 50°.
A = 59.3 ccm (8°, 736 mm).

t	x	c
5	17.4	0.0302
6	20.6	0.0309
7	23.3	0.0309
8	25.7	0.0308
9	28.0	0.0308
10	30.2	0.0309
11	32.2	0.0309
12	34.0	0.0308
13	35.7	0.0308
14	37.3	0 0308
15	38.7	0.0306
18	42.4	0.0303
	Mittel . .	0.0307

Das Oxalat zersetzt sich also mit derselben Geschwindigkeit wie die mineralsauren Salze; die Abweichung des gefundenen Werthes liegt innerhalb der Versuchsfehler.

Aus den vorstehend mitgetheilten Versuchen ergiebt sich:

1. Die Salzsäure hat keinerlei Einfluss auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Benzoldiazoniumchlorids;

2. Bei der Schwefelsäure bewirkt die Erhöhung der Concentration eine secundäre Reaction (theilweise Entziehung des Wassers);

3. Aequivalente Lösungen von Benzoldiazonium-Chlorid, -Sulfat, -Nitrat und -Oxalat (3 Mol.) zersetzen sich mit derselben Geschwindigkeit.

Diese Schlussfolgerungen stehen in völligem Einklang mit der Theorie der Diazoniumsalze von Hantzsch; sie bestätigen seine Angaben und auch die von Nicoll und mir ausgesprochenen Ansichten. Man sieht keinen Grund, weshalb sich eine Lösung von *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid ganz abweichend von einer ähnlichen Benzoldiazoniumchlorid-Lösung verhalten sollte, besonders nachdem Nicoll und ich gezeigt haben, dass sie sich nach demselben Gesetz zersetzt. Ich glaube, dass die obigen Resultate eine Generalisirung zulassen. Da ich indessen die Versuche des Hrn. Schwalbe nicht wiederholt habe, so will ich seinen Angaben nicht allzu bestimmt widersprechen.

London, 26. Juni 1905.

439. Friedrich J. Alway und Walter D. Bonner: Ueber die Umlagerung der Azoxybenzaldehyde.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Nebraska-Wesleyan-Universität].

(Eingegangen am 10. Juli 1905).

In mehreren Veröffentlichungen[1]) haben Human und Weil die Umlagerung von sowohl *m*- als auch *p*-Azoxybenzaldehyden durch concentrirte Schwefelsäure beschrieben:

$$OHC.C_6H_4.N_2O.C_6H_4.CHO = OHC.C_6H_4.N:N.C_6H_4.COOH.$$

Während Beispiele der Oxydation einer Seitenkette durch an Stickstoff gebundene Sauerstoffatome wohl bekannt sind, liegt in diesem Falle »eine Besonderheit insofern vor, als der Sauerstoff nicht nur in die *p*-ständige, sondern auch in die *m*-ständige Seitengruppe wandert[2]).« Denn in allen anderen Fällen der Sauerstoffwanderung erleidet unseres Wissens nur eine *o*- oder *p*-ständige Seitengruppe eine Oxydation. Weiterhin war im Falle der Azoxykörper eine derartige Reation nicht zu erwarten, weil die interessanteste Reation der Azoxyverbindungen die leichte Umlagerung im Oxyazokörper ist[3]). Besonders im Falle des *m*-Axoxybenzaldehydes ist diese Reaktion auffallend, da sowohl die *o*- als auch die *p*-Stellung zum Sauerstoffeintritt frei ist.

Vor dem Erscheinen der oben erwähnten Abhandlungen hatte der Eine[4]) von uns mitgetheilt, dass *p*-Azoxybenzaldehyd unter dem Einfluss von heisser, concentrirter Schwefelsäure eine braune Substanz liefert, welche sich in Ammoniak, Natronlauge und Sodalösung mit rother Farbe löst, und dass diese Lösungen die Haut gelb färben. Da die Einführung einer Carboxylgruppe ein Chromogen nicht in einen Farbstoff[5]) verwandelt, war es uns auffallend, dass *p*-Benzaldehydazobenzoësäure ein Farbstoff sein sollte, während *p*-Benzolazobenzaldehyd[6]) kein Färbevermögen besass. Deshalb haben wir das Studium der Wirkung von concentrirter Schwefelsäure auf *m*- und *p*-Azoxybenzaldehyd wieder aufgenommen.

Aus unsern Untersuchungen können wir schliessen, dass die beiden Azoxybenzaldehyde keine Ausnahme von der Regel bei ihrer

---

1) Diese Berichte 36, 3469, 3801 [1903], Inauguraldissertation von A. Human, Basel 1904.

2) Diese Berichte 36, 3801 [1903].

3) Meyer u. Jacobson, Lehrbuch d. organ. Chemie, 2, 1, 251.

4) Amer. chem. Journ. 28, 476, [1902].

5) Meyer u. Jacobson, Lehrbuch d. organ. Chemie, 2, 1, 270.

6) Amer. chem. Journ. 38, 47 [1902].

Umlagerung durch concentrirte Schwefelsäure bilden. Die Umlagerungsproducte gleichen den wahren Aldehydazobenzoësäuren nicht, sondern besitzen die charakteristische Eigenschaften der Oxyazokörper.

m-Benzaldehydazobenzoësäure haben wir durch Condensation von *m*-Nitrosobenzaldehyd mit *m*-Amidobenzoësäure und auch durch die Verseifung ihres Aethylesters erhalten:

$$OHC.C_6H_4.NO + H_2N.C_6H_4.COOH$$
$$= OHC.C_6H_4.N:N.C_6H_4.COOH + H_2O.$$

Sie bildet bräunlich gelbe Nadeln von Schmp. 230° (cor.) Ihre Salze sind beständig und färben weder die Haut, Seide, noch Wolle. Ihr Aethylester wurde aus *m*-Nitrosobenzaldehyd und dem Aethylester der *m*-Amidobenzoësäure dargestellt:

$$OHC.C_6H_4.NO + H_2N.C_6H_4.COOC_2H_5$$
$$= OHC.C_6H_4.N:N.C_6H_4.COOC_2H_5 + H_2O.$$

Er bildet roth-gelbe Nadeln vom Schmp. 90° (cor.). Das Phenylhydrazon der Säure $C_6H_5.NH.N:HC.C_6H_4.N:N.C_6H_4.COOH$, ist gelb gefärbt und besitzt den Schmp. 195° (cor.).

Das Umlagerungsproduct des Azoxybenzaldehyds ist dagegen ein gelbes bis bräunlich gelbes Pulver, vom Schmp. 165° (cor.), (Human und Weil geben 163° an), schwer löslich in kalter Sodalösung, aber leicht löslich in heisser. Die verdünnten Lösungen sind gelb, die concentrirten roth. Die alkalischen Lösungen färben die Haut, Seide und Wolle orange. Der Körper ist ein wahrer Farbstoff. Das Natriumsalz dissocirt sich, wie Human und Weil beobachtet haben, in Berührung mit reinem Wasser. Versuche, den Körper zu esterificiren, sind uns nicht gelungen. Wir halten den sogenannten Aethylester von Human und Weil, vom Schmp. 156° für unreine, unveränderte Substanz vom Schmp. 165°. Der Körper vom Schmp. 165° bildet mit überschüssigem Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Anilin das Bisphenylhydrazon, $C_{14}H_{10}ON_2.(:N.NH.C_6H_5)_2$, braune Krystalle vom Schmp. 234° (cor.), das Dioxim, $C_{14}H_{10}ON_2(:N.OH)_2$, bräunlich gelbe Krystalle vom Schmp. 207—211° (cor.) und das Dianilid $C_{14}H_{10}ON_2(:N.C_6H_5)_2$, gelbe Krystalle vom Schmp. 141° (cor). Das Dianilid wird durch wässrigen Alkohol in Anilin und das Monanilid $C_{14}H_{10}O_2N_2(:N.C_6H_5)$, gelbe Krystalle vom Schmp. 126—130° zersetzt. Das letztere Anilid wurde auch nach der Methode von Human und Weil erhalten. Die oben erwähnten Eigenschaften und Abkömmlinge bestätigen die Formel $OHC.C_6H_4.N:N.C_6H_4<^{CHO}_{OH}$ für den Körper vom Schmp. 165°. Die Stellung der Oxygruppe haben wir nicht bestimmt.

p-Benzaldehydazobenzoësäure haben wir durch Condensation sowohl von *p*-Nitrosobenzaldehyd mit *p*-Amidobenzoësäure als auch von *p*-Amidobenzaldehyd mit *p*-Nitrosobenzoësäure[1]) erhalten.

$$OHC.C_6H_4.NO + H_2N.C_6H_4.COOH = OHC.C_6H_4.N:N.C_6H_4.COOH + H_2O.$$

$$OHC.C_6H_4.NH_2 + ON.C_6H_4.COOH = OHC.C_6H_4.N:N.C_6H_4.COOH + H_2O.$$

Sie bildet ein röthlich gelbes Pulver, ist unlöslich in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln und schmilzt nicht unter 300°. Die Salze sind beständig und verhalten sich nicht wie Farbstoffe. Der Aethylester bildet rothe Krystalle vom Schmp. 159° (cor.). Wir haben ihn aus *p*-Nitrosobenzaldehyd und dem Aethylester der *p*-Amidobenzoësäure einerseits und aus *p*-Amidobenzaldehyd und dem Aethylester der *p*-Nitrosobenzoësäure[2]) andrerseits erhalten.

Das Umlagerungsproduct des *p*-Azoxybenzaldehyds ist ein brauner Körper, der nicht unter 300° schmilzt und sich in Ammoniak, Natronlauge und heisser Sodalösung mit tiefrother Farbe löst. Es ist ein wahrer Farbstoff und färbt die Haut, Seide und Wolle orange. Aus der Lösung in Ammoniak scheidet sich beim Verdunsten ein rother, in Wasser unlöslicher Körper ab. Nach den Angaben wiederholter Analysen haben wir daraus keinen reinen Körper isoliren können.

Die ausführliche Beschreibung der oben erwähnten Verbindungen und ihrer Darstellungsmethoden wird in naher Zukunft in einer amerikanischen Zeitschrift erfolgen.

University Place, Nebraska, U.-S.-A. den 27. Juni 1905.

---

440. L. Tschugaeff: Ueber ein neues, empfindliches Reagens auf Nickel.

[Aus dem chem. Laboratorium der kaiserl. Technischen Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 6. Juli 1905.)

Zur Zeit kennt man keine specifische und zugleich genügend empfindliche Nickel-Reaction. Namentlich sind keine brauchbaren Mittel vorhanden, um Spuren von Nickel in Gegenwart von grösseren Mengen Kobalt zu erkennen.

[1]) Amer. chem. Journ. 32, 389 [1904].

[2]) Amer. chem. Journ. 32, 399 [1904].

Als die empfindlichste Probe auf Nickel darf wohl die durch Alkalithiocarbonate hervorgebrachte Braunfärbung betrachtet werden. Indessen wird auch diese Reaction durch Gegenwart von Kobalt erheblich beeinträchtigt. Die übrigen Nickel-Reactionen leisten noch viel weniger.

Gelegentlich meiner Studien über complexe Verbindungen der α-Dioxime [1]) habe ich die Beobachtung gemacht, dass in dem α-Dimethylglyoxim, $CH_3.C(:N.OH).C(:N.OH).CH_3$, ein ausserordentlich empfindliches und charakteristisches Reagens auf Nickel vorliegt.

Die Reaction wird so ausgeführt, dass man die betreffende Lösung zunächst von überschüssiger Säure durch Alkalizusatz befreit (noch zweckmässiger mit überschüssigem Ammoniak oder mit Natriumacetatlösung versetzt), alsdann etwas gepulvertes Dioxim [2]) hineingeschüttet und kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Ist die Lösung nicht allzu verdünnt, so entsteht sofort ein schön scharlachrother Niederschlag von der Zusammensetzung $NiD.DH_2$ (DH_2 = Dioxim).

Bei sehr kleinen Nickelmengen erhält man zunächst nur eine gelbstichige Lösung, welche indessen beim Erkalten nach wenigen Minuten die rothe Verbindung ausscheidet. Durch diese letztere wird dann das sich ebenfalls ausscheidende überschüssige Dioxim deutlich rosa gefärbt.

Die Empfindlichkeit dieser Reaction ist sehr gross. Man erhält noch ganz deutliche, positiv ausfallende Resultate mit Lösungen, welche nur 1 Th. Nickel in 400000 Th. Wasser enthalten [3]). Die Reaction wird auch durch etwa die 10-fache Kobaltmenge nicht im mindesten beeinträchtigt. Da indessen die Kobaltsalze mit dem Dimethylglyoxim ebenfalls reagiren und zwar unter Bildung von braun gefärbten Verbindungen, so ist es zweckmässiger, namentlich falls grössere Kobaltmengen vorhanden sind, das Verfahren folgendermaassen abzuändern.

Die zu untersuchende Lösung wird mit einem sehr grossen Ueberschuss von Ammoniak versetzt und mehrmals umgeschüttelt. Die etwa vorhandenen Kobaltsalze werden hierbei zu complexen Kobaltiaken oxydirt. Sodann fügt man überschüssiges Dioxim hinzu und erhitzt kurze Zeit zum Sieden.

---

[1]) Einige Centigramme genügen in der Regel vollkommen.

[2]) Diese Verbindungen, über welche ich bereits in der Februarsitzung (1905) der Russischen physik.-chem. Gesellschaft Mittheilung gemacht habe, werden bald in einer ausführlichen Abhandlung publicirt werden.

[3]) Dadurch ist aber noch keineswegs die Empfindlichkeitsgrenze der Reaction erreicht.

Bei grösseren Nickelmengen (wenn man z. B. käufliche Kobaltsalze untersucht), erkennt man die auftretende Reaction sofort an dem scharlachrothen Schaum, welcher an den Wänden des Reagensglases emporsteigt. Im allgemeinen erweist es sich aber als nothwendig, die erkaltende Flüssigkeit zu filtriren (resp. abzusaugen) und den Rückstand mit etwas Wasser nachzuwaschen. Bei Gegenwart von Nickel erscheint er rosa, bei Abwesenheit rein farblos [1]).

Auf solche Weise kann man 0.1 mg Nickel in Gegenwart von 500 mg (also der 5000-fachen Menge) Kobalt noch ganz deutlich erkennen [2]).

Zum Schluss sei mir die Bemerkung gestattet, dass die in dieser Mittheilung kurz beschriebene Reaction wegen ihrer Einfachheit und grossen Empfindlichkeit wohl verdient, in die analytische Praxis eingeführt zu werden.

---

[1]) Zur Controlle kann man noch den getrockneten Niederschlag in einer kochenden Mischung von Chloroform und Alkohol auflösen und die beim Verdunsten sich abscheidenden, charakteristischen, rothgefärbten Nädelchen der complexen Verbindung durch mikroskopische Untersuchung identificiren.

[2]) Darstellung von Dimethyl-glyoxim. 100 g Methylacetessigester (von Kahlbaum) werden zu einer kalten Auflösung von 60 g Natronlauge in 1500 ccm Wasser hinzugefügt, das Ganze einige Male kräftig durchgeschüttelt und über Nacht stehen gelassen.

Man giebt alsdann 50 g $NaNO_2$, sowie etwas Methylorange bis zur deutlichen Gelbfärbung hinzu und versetzt in kleinen Portionen unter fleissigem Rühren und Eiskühlung mit 20-proc. Schwefelsäure, bis die Farbe in rosa-roth umschlägt. Dann lässt man noch 2—3 Stunden in Eiswasser stehen und schüttelt etwa 5 Mal mit Aether aus. Aus den vereinigten Auszügen wird der Aether abgetrieben und der Rückstand mit einer Auflösung von 80 g technischem Hydroxylaminchlorhydrat und 35 g Natriumhydroxyd in 30 ccm Wasser zusammengebracht. Nach 2—3-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade (in geräumigen Kolben) lässt man erkalten, saugt ab, wäscht mit Wasser aus und lässt an der Luft trocknen. Die Ausbeute beträgt etwa 60 pCt. von dem Gewicht des angewandten Methylacetessigesters. Auf meinen Wunsch ist Dimethylglyoxim auch von der Firma Kahlbaum in den Handel gebracht worden.

441. Arthur Michael: Zur Frage über den Verlauf der Claisen'schen Zimmtsäureestersynthese.

(Eingegangen am 8. Juli 1905.)

Zur Erklärung der Reaction nahm Claisen[1]) an, dass der Zimmtsäureester entweder direct gebildet wird oder dass zunächst Natrium-Phenylmilchsäureester entsteht und beim Destilliren des in Freiheit gesetzten Esters sich Zimmtsäureester und Wasser bilden. Erstere Ansicht hielt Claisen für wenig wahrscheinlich, da das gleichzeitig entstehende Alkali den Zimmtsäureester verseifen sollte.

Gelegentlich einer Untersuchung über das Verhalten von $\Delta^{\alpha\beta}$-Estern gegen Natrium unterzog ich[2]) die Annahme der Wasserabspaltung bei der Destillation einer Prüfung, wobei es sich ergab, dass der Zimmtsäureester, nach der Behandlung des Reactionsproductes mit Säure, schon im nicht destillirten Rohproduct vorhanden ist. Indem ich der dritten Ansicht von Claisen, daher »dass zunächst der Natriumessigester entsteht, der mit dem Carbonyl des Aldehyds sofort reagirt«[3]), zustimmte, gab ich weiter an, »die Frage, ob das entstandene natriumhaltige Product diese Verbindung darstellt, ist wohl einer experimentellen Beantwortung zugänglich; es ist aber sicher, dass das Product selbst in diesem Falle durch Zusammenbringen mit viel Wasser in Zimmtsäureester und Aetznatron zerfallen würde«.

Stoermer und Kippe[5]) haben die Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Phenoxyessigester untersucht; neben Phenoxyzimmtsäureester erhielten sie das Natriumsalz der α-Phenoxy-β-hydroxyhydrozimmtsäure. Aus diesem Resultat wird geschlossen, dass bei der Claisen'schen Synthese Aetznatron schon während der Condensation abgespalten wird, und dass mein Einwand hinfällig ist. Dass Hydroxyderivate bei den Perkin'schen und ähnlichen Synthesen entstehen können, ist eine seit längerer Zeit bekannte Thatsache, aber aus diesem Verhältniss oder aus der Bildung des oben erwähnten Natriumsalzes zu schliessen, dass bei der Claisen'schen Zimmtsäureestersynthese eine Aetznatronabspaltung schon während der Condensation stattfindet, ist offenbar unhaltbar. Wie Stoermer und Kippe mir die Ansicht unterschieben konnten, dass bei dieser Reaction Zimmtsäureester direct gebildet wird, ist um so mehr befremdend, als ich seit Jahren stets die Ansicht vertreten habe, dass alle solche Conden-

---

[1]) Diese Berichte 23, 978 [1890]. [2]) Ebenda 33, 3765 [1900].
[3]) Michael, ebenda 33, 3768 [1900].
[4]) Diese Berichte 33, 3769 [1900], vergl. Anmerk.
[5]) Diese Berichte 38, 1953 [1905].

sationen eine vorherige Aldolisirung durchlaufen. Von einer Hinfälligkeit meines Einwandes kann nicht die Rede sein, da ich, wie aus den oben citirten Stellen hervorgeht, nur die Claisen'sche Annahme einer bei der Destillation vor sich gehenden Wasserabspaltung beanstandet und die Richtigkeit dieses Einwandes durch Versuche bewiesen habe. Zur Aufklärung der Frage, in welchem Stadium der Reaction die Wasser-, resp. Aetznatron-Abspaltung stattfindet, haben die Versuche von Stoermer und Kippe nichts beigetragen[1]).

---

442. F. v. Lepel: Zur Oxydation des Luftstickstoffes mit Hülfe des elektrischen Flammenbogens.

(Eingegangen am 21. Juni 1905.

In meiner letzten Notiz über dieses Thema (diese Berichte 37, 13, 3470 [1904]) habe ich die Rotation der Anode und damit die Theilung der Flamme im Hochspannungs-Ofen als vortheilhaft bezeichnet, diese Behauptung durch Zahlen bestätigt und nun noch einen Schritt weiter gethan, indem ich beide Elektroden in entgegengesetztem Sinne rotiren lasse. Ueber die Apparate und Versuche des letzten Winters möchte ich Folgendes mittheilen:

A. Apparate.

I. Die Flamme bildet einen Kegelmantel von verticaler Axenrichtung. Die Anodenspitzen, bisher oxydirte Kupferdrähte, und die Kathoden — z. B. Braunsteinstücke — rotiren (cf. Skizze), weil die kleineren Rädchen R und R_1 auf den entsprechenden rotirenden Rädern r und r_1 der horizontalen, sorgfältig isolirten Antriebswellen mit ihrem ganzen Gewicht aufliegen.

---

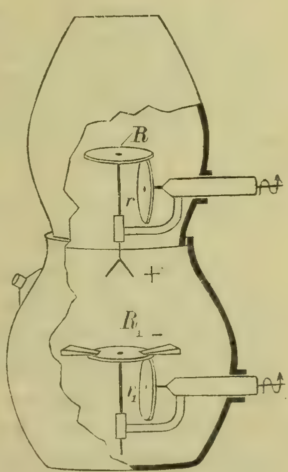
[1]) Der z. Th. verschiedene Verlauf ihrer Synthese ist wohl durch eine grössere Beständigkeit des α-Phenoxy-β-hydroxy-hydrozimmtsäureesters gegen Wasserabspaltung und eine leichtere Verseifbarkeit als bei dem β-Hydroxyhydrozimmtsäureester bedingt. Wenn Stoermer und Kippe (S. 1954) zur Erklärung des Unterschiedes sehr zweifelhafte, stereochemische Speculationen hineinziehen wollen, so sollten sie jedenfalls berücksichtigen, dass die Wislicenus'sche Annahme, es findet beim Uebergang von gesättigten in ungesättigte Körper eine »*cis*«-Abspaltung leichter als eine »*trans*«-Abspaltung statt, unhaltbar ist, da alle bis jetzt angestellten Versuche gerade das entgegengesetzte Verhältniss aufweisen (Michael, Journ. für prakt. Chem. [2] 52, 305).

Zwischen senkrechten Elektroden-Rädern bilden die Flammen niemals einen Kegelmantel mit wagerechter Axe. Denn durch die Erwärmung der Luft werden sie stets nach oben getrieben, kommen also mit den unteren Lufttheilchen, selbst bei starker Rotation der Elektroden, garnicht in Berührung.

Die Farbe der Flamme soll nicht rosa oder violett oder gar citronengelb sein, sondern blass, grünlich-gelb bis grünlich-weiss, was durch vorsichtiges Zutröpfeln und Zerstäuben der früher genannten Metallsalzlösungen (diese Berichte 36, 1251 [1903]) verstärkt werden kann. Es ist vortheilhaft, wenn sich im Spectrum Kupfer-, Eisen- oder Titan-Linien zeigen.

Die günstigste Länge der Flamme hängt von der Wickelung und dem Transformationsverhältniss der bisher benutzten Inductorien, von der Grösse des Ofens und des Luftstromes ab.

II. Der Ofen muss weit und geräumig sein. Enge Röhren, wie sie neuerdings von Hrn. A. Stavenhagen angewendet werden (diese Berichte 38, 2171 [1905]), liefern, wie ich nachgewiesen habe (diese Berichte 30, 1027 [1897]), geringere Ausbeuten, abgesehen davon, dass sie eine Kühlung erfordern. Man sollte meinen, der von der Flamme durchzündete Luftstrom, welcher nirgends wohin auszuweichen vermag und der elektrischen Wirkung durchaus preisgegeben ist, der müsse naturgemäss eine enge Röhre passiren. Das Gegentheil ist der Fall! Ausserordentlich leicht entstehen schädliche Neben-Entladungen, die Hitze wird für die Reaction zu stark, das Ofenmaterial angegriffen, die Regulirbarkeit der Entladungen ganz unmöglich. Vollends, wenn die Elektroden neben- und nicht übereinander angeordnet sind, dann liegt die horizontale Flamme mit ihrer eigenthümlichen Spitze unsymmetrisch zur Axe des Ofens und übt daher auf die Lufttheilchen ungleiche chemische Wirkungen aus, giebt Anlass zu schädlichen Wirbelbewegungen, und es entstehen Rückbildungen, also schlechte Ausbeuten.



Auf Grund derartiger Beobachtungen, welche ich in diesen Blättern wiederholt mit Zahlen belegen durfte (l. c.), bin ich zu einer recht grossen Ofenform gelangt. Die nebenstehende Skizze lässt alles Erforderliche erkennen. Der Ofen besteht aus 2 dicht aufeinander passenden Theilen, deren unterer etwa 4—5 L gross ist. Die Anoden

sind zwei- und mehr-armig, die stromzuführenden Wellen mit den Triebrädchen r und r_1 werden durch Porzellanröhren dicht und isolirt eingeführt. Links in der Figur ist noch eine Oeffnung zur Zuführung von Luft- und Flüssigkeits-Tröpfchen angedeutet. Man beachte, dass der Flammenkegel-Mantel eine verschiedene Form erhalten wird; je nachdem die Anodenarme kurz oder lang, eng oder weit auseinander gebogen sind.

III. Ueber die Bedeutung des richtig eingestellten Luftstromes habe ich meine Wahrnehmungen auch bereits an dieser Stelle niedergelegt. Sie stimmen im Wesentlichen mit denen des Hrn. Stavenhagen überein; es giebt ein günstiges Maximum des Luftstromes, welches nicht überschritten werden darf. Es ist jedoch nicht gleichgültig, an welcher Stelle in Bezug auf den Flammelmantel die Luft in den Ofen eintritt. Die untenstehenden Tabellen geben darüber Auskunft. Früher liess ich die Zufuhr am Boden des Ofens erfolgen ─|─|, dann in halber Höhe ─|─|, dann wagerecht in die Flamme ─|─, zuletzt schräg in dieselbe ___⟋. Bei der letzten Methode bin ich im Princip geblieben, nur dass ich nicht eine, sondern 4—6 solche spitz ausgezogene Röhrchen benutze, die in gleichen Abständen rings um die Flamme angeordnet sind.

Es ist schon oft betont (Muthmann und Hofer, diese Berichte 36, 438; v. Lepel, l. c.), dass die Lufttheilchen nur möglichst kurze Zeit mit der Flamme in Berührung sein dürfen. Deshalb suche ich alle Wirbelbewegungen der durchschlagenen Luft zu vermeiden, welche durch scharfe Kanten oder Vorsprünge im Ofen entstehen könnten. Deshalb wird die erwärmte, nach oben steigende Luft durch die aus den Zufuhrröhren nachdrückende in ihrer Bewegung noch thunlichst beschleunigt.

IV. Ihr Weg führt unmittelbar aus dem Ofen in den Absorptionsraum. Es erfolgt eine natürliche und wohlfeile Abkühlung der Gase, die in gewissen Grenzen zweckmässig sein mag. Hauptsache bleibt aber ein sehr grosser Absorptionsraum, in welchem der allmählich vor sich gehende Process der Umwandlung des Stickoxyds in Salpetersäure Zeit und Ruhe hat, ohne dass halbfertige Producte zum Schornstein hinausgejagt werden. Leider konnte ich diese Bedingung in den beschränkten Räumlichkeiten meines Laboratoriums noch nicht vollkommen erfüllen und musste in den Abgasen aus einer ca. 120 L grossen Absorptions-Vorrichtung mit Ferrosulfat noch immer Stickoxyd erkennen. Da ich ähnlich wie Hr. Stavenhagen etwa 180 L Luft in der Stunde den Ofen passiren liess, so blieb die Luft etwa 40 Minuten im Apparat, eine Zeit, die nicht ausreichte.

Der Absorptionsapparat besteht aus zwei Theilen. Den ersten, in welchem sich Wasserdampf mit dem zu Stickstoffdioxyd schon theilweise umgewandelten Stickoxyd vermischt, habe ich, diese Berichte 37, 3472 [1904], bereits beschrieben. Der zweite nimmt die Abgase des ersten auf. Diese strömen von unten nach oben, während ihnen von oben eine zerstäubte Flüssigkeit, zunächst warmes Wasser, entgegen sinkt. Mit Hülfe einer Pumpe wird das Wasser immer wieder zum Zerstäuber gefördert und reicher an Säuregehalt.

Wollte ich bei meinen Versuchen den Wasserdampf, überhaupt jede Flüssigkeit, fortlassen, so würde ich[1]), wie vor Anwendung der »feuchten Funkenröhren« und wie Hr. Stavenhagen, keine Salpetersäure, sondern nur salpetrige Säure bekommen. Ebenso glaube ich bestätigen zu können, dass aus einem Kolben von 50 ccm Inhalt (ich nehme an, es soll heissen 500 ccm), in welchem die starke Flamme eines 33 cm Funken-Inductors chemische Arbeit leisten soll, nennenswerthe Ausbeute nicht gewonnen werden kann. Es fehlt in der Apparatur die Stätte der Ruhe für die Bildung des Stickstoffdioxyds, und nur in den ersten Minuten der Stromwirkung konnte eine bemerkenswerthe Bildung von Salpetersäure erfolgen, weil da die noch kalte Luft des Kolbens und der Kühlschlange Material und Zeit für die Dioxydbildung darbot.

In den Bereich meiner Versuche wollte ich nach früheren Misserfolgen nochmals die Benutzung des Ozons zur Oxydation des Stickstoffdioxyds hineinziehen. Ich kann nur dankbar sein, dass die Arbeiten des Hrn. Stavenhagen mir das Aussichtslose dieses Planes klar machten.

B. Versuche.

Es war beabsichtigt, die interessante Frage zu erörtern, welche Metallsalzlösungen, in geringer Menge auf die Kathode gestäubt, die Ausbeute am vortheilhaftesten beeinflussen. — Im Laufe der Arbeiten aber traten die Forderungen der Luft- und Wasserdampf-Zuführung wieder in den Vordergrund. — Die Resultate ergeben sich am Besten aus den Tabellen; auch über eine versuchte Vorwärmung der Luft und die Abänderung der Ofenform geben die Tabellen Auskunft.

Allgemein sei noch vorher bemerkt, dass der benutzte Wehnelt-Unterbrecher mit Wasserkühlung zwar leidlich arbeitete, dass aber nach einigen Stunden bereits die Röhre um den Platinstift corrodirt war und häufig erneuert werden musste. Das Verfahren der Stickstoffoxydation steht und fällt mit der Brauchbarkeit oder Unbrauchbarkeit der Vorrichtung, welche den hochgespannten, gleichgerichteten Flammenbogen zu Stande bringt.

[1]) v. Lepel, Ann. d. Chem. N. F. 46, 322 [1892].

I. Kathoden.

Datum	Rotation der Elektroden	Ampère	Volt	Strich	Temperatur d. austretenden Luft	Luftstrom ccm p. Minute	Versuchsdauer in Minuten	ccm Probelösung erhalten unten	ccm Probelösung erhalten oben	ccm Probelösung neutralisirt $\frac{KOH}{10}$ ccm unten	ccm Probelösung neutralisirt $\frac{KOH}{10}$ ccm oben	mg Säure p. Stunde erhalten
1905 Febr.	A = 24 K = 12	11	66.8	2.5	88.2	3000	30	81	51	1.1	1.45	2072.28
	»	11	67.0	2.5	78.2	3000	30	85	72	1.2	1.1	2283.12
4./3.	»	11	66.8	2.5	74.3	3000	30	87	80	0.8	1.4	2288.16
6.–7./3.	»	11	66.8	2.5	79.9	3000	30	81	63	1.05	1.75	2459.34
8./3.		11	66.8	3	83.8	3000	30	78	67	1.15	1.90	2732.42
bis		11	67.0	3	92.5	3000	30	98	59	1.3	1.7	2867.02
31./3.		11	67.0	3	92.0	3000	30	96	57	1.8	2.4	3900.96
1.–15./4.		11	67.0	3.5	89.3	3000	30	92	62	1.45	2.0	3242.32
		11	67.0	3.5	106.6	3000	30	93	77	1.95	2.65	4854.32
8.–20./2.		11	66.6	2.5	83.7	3000	30	62	76	1.45	1.5	2568 52
17.–22./4.		11	67.1	3.5	85.2	3000	30	83	52	1.9	2.2	3428.46
		11	67.0	3.5	102.7	3000	30	103	91	1.8	2.5	5202.54

Anmerkung: »unten« und »oben« sind die beiden ringförmigen Rinnen an der ersten Absorption, aus denen die condensirte Säure abtropft.

»Strich« ist das Maass für den Winkel-Ausschlag eines Braun'schen Elektroskops. Die »Striche« geben einen ungefähren Anhalt für die Volts im secundären Stromkreise.

I. Kathoden.

Bemerkungen

Thermometer 20 ccm von der Flamme entfernt

a) Braunstein-Kathode

Induktor: 15 cm Funkenlänge. Flamme: 2.5 cm lang.

Wasser auf die Kathode, ... 21 Versuche

$\frac{CuSO_4 + H_2SO_4}{2.5 \text{ pCt.}}$ auf die Kathode, ... 24 »

$\frac{MnSO_4}{2.5 \text{ pCt.}}$ auf die Kathode, ... 5 »

$\frac{CuSO_4 + CdSO_4 + H_2SO_4}{2.5 \text{ pCt.}}$, ... 17 Versuche

Induktor: 30 cm Funkenlänge. Flamme: 2.5 cm lang.

$\frac{CuSO_4 + CdSO_4 + H_2SO_4}{2.5 \text{ pCt.}}$ auf die Kathode, ... 9 Versuche

$\frac{Cu.Co.Cd = \text{Sulfate}}{2.5 \text{ pCt.}}$ auf die Kathode, ungefähr $\frac{\text{Minim.}}{\text{Maxim.}}$ von etwa 300 Vers.

Flamme: 3.5 ccm lang.

$\frac{Cu.Co.Cd = \text{Sulfate}}{2.5 \text{ pCt.}}$ auf die Kathode, ungefähr $\frac{\text{Minim.}}{\text{Maxim.}}$ von 180 Versuchen

b) Kohlen-Kathode.

Induktor: 15 cm Funkenlänge. Flamme: 2.5 cm lang.

$\frac{CuSO_4 + H_2SO_4}{2.5 \text{ pCt.}}$ auf die Kathode, ... 44 Versuche

Induktor: 30 ccm Funkenlänge. Flamme: 3.5 cm lang.

$\frac{Cu.Co.Cd = \text{Sulfate}}{2.5 \text{ pCt.}}$ auf die Kathode, ungefähr $\frac{\text{Minim.}}{\text{Maxim.}}$ von 76 Versuchen

»$\frac{CuSO_4 + H_2SO_4}{2.5 \text{ pCt.}}$«: Von diesen »Kathodenflüssigkeiten« fällt alle 7 bis 8 Secunden ein Tropfen in eine Capillarröhre und wird aus dieser durch einen sehr schwachen Luftstrom als feiner Staub in den Ofen geschleudert. So werden die Kathoden ein wenig benetzt.

II. Eintritt des Luftstromes in den Ofen.

Datum	Rotation der Elektrode	Ampère	Volt	Strich	Temperatur d. austretenden Luft	Luftstrom ccm p. Minute	Versuchsdauer in Minuten	ccm Probelösung erhalten unten	ccm Probelösung erhalten oben	1 ccm Probelös. neutralis. KOH/10 ccm unten	1 ccm Probelös. neutralis. KOH/10 ccm oben	mg Säure per Stunde erhalten
1904												
bis	A = 24	11.5	66.0	2	60.5	3000	30	78	50	0.7	1.2	1443.96
9./12.	K = 12	11.75	65.5	2	91.2	3000	30	70	52	1.0	2.0	2182.40
1905												
26./1.	»	11.0	66	2.50	87.0	3000	30	77	70	1.3	1.3	2407.86
25./1.	»	11.0	68.5	2.25	79.3	3000	30	76	82	1.25	1.2	2436.08
12./1.	»	11.0	66.6	2.50	79.2	3000	30	96	63	1.5	1.1	2687.58
14./2.	»	11.0	66.6	2.50	90.3	3000	30	78	69	1.7	1.45	2928.70

III. Form des Ofens.

1905	A = 24 K = 12											
9.-12. 5.		11	67.1	3.5	92.3	3000	30	95	70	1.3	1.85	3187.10
13.-25. 5.		11	67.0	4	93.3	3000	30	94	25	2.3	2.8	3604.12
26.-31. 5.		11	67.0	4	87.0	3000	30	63	58	2.6	2.35	3780.68

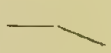
II. Eintritt des Luftstromes in den Ofen.

Bemerkungen

Thermometer 20 cm von der Flamme entfernt.

Induktor: 15 cm Funkenlänge. Flamme: 2.5 cm lang.

Kohlen-Kathoden mit $\frac{CuSO_4 + H_2SO_4}{2.5 \text{ pCt.}}$. Eintritt am Boden 

» » » » schräg nach unten 

» » » » horizontal 

» » » » schräg nach oben 

» » » » mehrtheilig 

III. Form des Ofens.

Induktor: 30 cm Funkenlänge. Flamme: 3.5 cm lang.

$\frac{\text{Cu; Co; Cd-Sulfate}}{2.5 \text{ pCt.}}$ auf Kohlen-Kathode

Tonnen-Ofen, ca. 8 Ltr. Inhalt  drei Versuchsreihen à 15 Versuche

Kegel-Ofen, ca. 6 Ltr. Inhalt  vier » à 15 »

Kugel-Ofen, ca. 5 Ltr. Inhalt  vier » à 15 »

IV. Vorwärmung der Luft.

Datum	Rotation der Elektrode	Ampère	Volt	Strich	Temperatur des Luftstromes		Luftstrom ccm p. Minute	Versuchsdauer in Minuten	ccm Probe-lösung erhalten		1 ccm Probelös. neutralis. $\frac{KOH}{10}$	
					ein-tret.	aus-tret.			unten	oben	ccm unten	ccm oben
1904	A = 24 K = 12											
19./11.		12	65.7	2.5		167.7	3000	30	91	44	0.75	0.55
		12	65.7	2.5	110	176	3000	30	76	50	0.85	0.65
		12	66.0	2.5		174	3000	30	73	30	1.55	1.60
		12	65.0		109	179	3000	30	79	40	0.75	0.65
1905												
12.–23./1		11	66.3	2.5		78.7	3000	30	100	64	1.3	1.2
		11	66.8	2.5	75.7	81.8	3000	30	76	94	1.15	1.10
		11	67.1	2.25		75.3	3000	30	75	75	1.15	1.15
		11	65.0	2.25	116	80.0	3000	30	69	62	0.75	1.10

Aus dem ersten Abschnitt der Tabellen »Kathoden« lässt sich wieder der Unterschied in der Ausbeute zu Gunsten der Kohlen-Kathode erkennen; dann aber auch der Vortheil der zusammengesetzten Kathodenflüssigkeit im Vergleich zu $\frac{CuSO_4 + H_2SO_4}{2.5 \text{ pCt.}}$ allein.

Es ist noch nicht festgestellt, wie weit und mit welchen Mitteln die Ausbeute sich steigern lässt. Die Verlängerung der Flamme war jedenfalls nützlich.

Die verschiedenen Arten des Luft-Eintritts im 2. Abschnitt der Tabellen liessen sich nur durch fortgesetzte Versuche nach ihrer Brauchbarkeit ermitteln.

ad 1: die Versuche bis Dezember vorigen Jahres
ad 2: 23 Versuche, davon 1 mit mehr Ausbeute als 2300 mg
ad 3: 21 » » 2 » » » » 2300 »
ad 4: 26 » » 8 » » » » 2300 »
ad 5: 21 » » 15 » » » » 2300 »

IV. Vorwärmung der Luft.

mg Säure per Stunde erhalten	Bemerkungen
	a) horizontaler Ofen. — Anode: Kupferdrath. Kathode: Titaneisen mit Titanchlorid. Thermometer 7 cm von der Flamme entfernt.
1165.28	vier grössere Versuchsreihen dieser Art.
1222.20	
1661.84	
1069.76	
	b) senkrechter Ofen. — Anode: Kupferdraht. Kathode: Kohle mit $\frac{CuSO_4 + H_2SO_4}{2.5 \text{ pCt.}}$ Thermometer 16 cm von der Flamme entfernt.
2667.68	sechs grössere Versuchsreihen dieser Art.
2403.32	
2172.10	
1510.68	

Die Vorwärmungs-Versuche betrachte ich als misslungen, weil die Temperatur-Erhöhung eine ganz unerhebliche ist. Die Luft muss wohl stärker erhitzt werden.

Ueber die Ofenform stellte ich Versuche an, weil die Apparate von Glas zu häufig zerspringen. Wenn man, wie ich beabsichtige, den Ofen unter vermehrtem Luftdruck benutzen will, dann muss man allerdings darauf bedacht sein, die günstigste Form und Grösse zu wählen. —

Ich werde mir erlauben, über meine Beobachtungen späterhin Weiteres mitzutheilen.

Wieck bei Gützkow, Neuvorpommern, im Juni 1905.

443. W. Autenrieth: Zur Kenntniss der fünf isomeren Säuren $C_4H_6O_2$.

[Mittheilung aus d. med. Abth. d. Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 26. Juni 1905.)

Nach der Theorie müssen fünf isomere Säuren der Zusammensetzung $C_4H_6O_2$ existiren, nähmlich drei α,β-ungesättigte Säuren (I, II, III), eine β,γ-ungesättigte Säure (IV) und die cyclische Trimethylenmonocarbonsäure (V):

$$\text{I. } \begin{array}{l} H.C.CH_3 \\ \quad \ddot{} \\ H.C.CO_2H \end{array}, \qquad \text{II. } \begin{array}{r} CH_3.C.H \\ \ddot{} \quad \\ H.C.CO_2H \end{array}, \qquad \text{III. } \begin{array}{l} CH_2 \\ \ddot{} \\ C.CH_3 \\ \dot{} \\ CO_2H \end{array}, \qquad \text{IV. } \begin{array}{l} CH_2 \\ \ddot{} \\ CH \\ \dot{} \\ CH_2 \\ \dot{} \\ CO_2H \end{array}$$

$$\text{V. } \begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ \diagdown\ \diagup \\ H.C.CO_2H \end{array}.$$

Die Constitution der festen Crotonsäure (I) und der Methacrylsäure (III), beide als α,β-ungesättigte Säuren, ist durch die Art ihrer Entstehung schon längst einwandsfrei bestimmt. — Anders verhält es sich mit der Isocrotonsäure, die bekanntlich bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die β-Chlorisocrotonsäure entsteht. Geuther, der Entdecker der letzteren Säure, hat dieser die Formel $CH_2:CCl.CH_2.CO_2H$ gegeben, wonach der Isocrotonsäure selbst die Formel der β,γ-ungesättigten Vinylessigsäure (IV) zukäme. Verschiedene Thatsachen lassen sich mit dieser Formel für die Isocrotonsäure nicht ohne Weiteres in Einklang bringen; besonders Friedrich[1]) ist auf Grund der Ergebnisse seiner Untersuchungen zu dem Schlusse gekommen, dass die chemische Constitution der β-Chlorisocrotonsäure die gleiche sein müsse, wie die der β-Chlorcrotonsäure, dass also beiden Säuren die Formel $CH_3.CCl:CH.CO_2H$ zukäme. — Schon vor mehreren Jahren habe ich[2]) mich dem Studium der beiden in Frage kommenden Säuren zugewandt und bei diesen Untersuchungen besonders solche Reactionen zu verwirklichen versucht, welche voraussichtlich bei niederen Temperaturen eintreten würden, wenigstens bei solchen, welche weit unterhalb der Umwandlungstemperatur der labilen in die stabilere Säure liegen; ferner habe ich mit Hülfe der beiden β-Chlorcrotonsäuren solche Derivate der beiden Säuren dargestellt, die auch noch auf einem anderen Wege, der dann einen Rückschluss auf die Constitution der Isocrotonsäure zuliess, erhältlich sein mussten. Es wurden die Alkali-

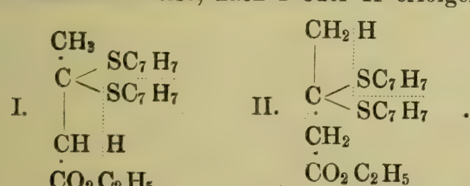
---

[1]) Ann. d. Chem. 219, 322.

[2]) Ann. d. Chem. 254, 222 und ebenda 259, 365; diese Berichte 29, 1653 [1896].

salze der beiden β-Chlorcrotonsäuren mit den Natriummercaptiden von Phenyl-, Benzyl- und Aethyl-Mercaptan in alkoholischer Lösung in Reaction gebracht; hierbei wurden, im Unterschiede zu dem Friedrich'schen Versuche mit Natriumäthylat, zwei Reihen wohl charakterisirter Abkömmlinge von Crotonsäure und Isocrotonsäure erhalten. Diese Reactionen treten ausserordentlich leicht bei Wasserbadtemperatur ein; Natriumbenzylmercaptid reagirt sogar schon bei Zimmertemperatur mit den Natriumsalzen der beiden β-Chlorcrotonsäuren. Da die β-Chlorcrotonsäure durch ihre Beziehuugen zur festen Crotonsäure bestimmt eine α,β-ungesättigte Säure ist, so müssen selbstverständlich auch die aus ihr mit Hülfe von Mercaptiden erhältlichen β-Thioderivate α,β-ungesättigt sein; der β-Thiobenzylcrotonsäure muss also die Formel $CH_3.C(SC_7H_7):CH.CO_2H$ zukommen.

In β-Stellung thioalkylirte Crotonsäuren mussten auch erhalten werden durch Verseifung und gleichzeitige Abspaltung von 1 Mol. Mercaptan aus den vom Acetessigester sich ableitenden Mercaptolestern der allgemeinen Formel $CH_3.C(SR)_2.CH_2.CO_2C_2H_5$. Dies ist in der That auch der Fall. Hierbei erhält man aber nicht, wie man erwarten sollte, Derivate der Crotonsäure, sondern ausschliesslich solche der Isocrotonsäure! Erhitzt man z. B. den aus Acetessigester und Benzylmercaptan leicht erhältlichen β-Dithiobenzylbuttersäureäthylester, $CH_3.C(SC_7H_7)_2.CH_2.CO_2C_2H_5$, in alkoholischer Lösung kurze Zeit mit zwei Aequivalenten Aetzkali, so wird ausschliesslich β-Thiobenzylisocrotonsäure erhalten, also diejenige Säure, welche auch aus dem Natriumsalz der β-Chlorisocrotonsäure mit Hülfe von Natriumbenzylmercaptid erhältlich ist. Die Abspaltung von 1 Mol. Benzylmercaptan aus dem β-Thiobenzylbuttersäureester erfolgt sogar schon in der Kälte beim Stehenlassen des Esters mit 2 Aequivalenten alkoholischem Aetzkali; auch bei diesem Versuche wurde nur β-Thiobenzylisocrotonsäure erhalten; von der isomeren, erheblich höher schmelzenden Säure war keine Spur beigemengt. Die Abspaltung des Benzylmercaptans aus dem Mercaptolester kann auf zweierlei Weise, nach I oder II erfolgen:



Je nachdem müsste also der entstehenden β-Thiobenzylisocrotonsäure die Formel:

$$CH_3.C(SC_7H_7):CH.CO_2H \quad \text{oder} \quad CH_2:C(SC_7H_7).CH_2.CO_2H$$

zukommen. Im β-Dithiobenzylbuttersäureester, wie auch in den anderen untersuchten Mercaptolestern, ist die Methylengruppe des Acetessigesters, also das bewegliche Wasserstoffatom dieser Gruppe, noch unverändert vorhanden; es dürfte daher die Annahme, dass der für die Mercaptanbildung nötige Wasserstoff vom Methylen geliefert wird, kaum einem Zweifel unterliegen; dann aber muss die β-Thiobenzylisocrotonsäure ebenfalls eine α,β-ungesättigte Säure sein und ihr die Constitutionsformel $CH_3.C(SC_7H_7):CH.CO_2H$ zukommen. Ebenso verhält es sich mit der β-Thiophenylisocrotonsäure, $CH_3.C(SC_6H_5):CH.CO_2H$.

In ganz ähnlicher Weise verlaufen die Verseifungsversuche mit den β-Disulfonestern der allgemeinen Formel $CH_3.C(SO_2R)_2.CH_2.CO_2C_2H_5$, welche aus den entsprechenden Mercaptolestern durch Oxydation leicht erhalten werden können; diese spalten mit Aetzkali ausserordentlich leicht 1 Mol. Sulfinsäure ab und liefern β-alkylsulfonirte Isocrotonsäuren, also dieselben Derivate, welche bei der Einwirkung von sulfinsaurem Natrium auf das Natriumsalz der β-Chlorisocrotonsäure gebildet werden.

Auch bei dieser Reaction dürfte der Sulfonrest »SO_2R« den für die Bildung der Sulfinsäure nothwendigen Wasserstoff dem Methylen entnehmen, entsprechend der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ C\!<\!\begin{array}{l}SO_2R\\SO_2R\end{array} \\ | \\ CH\;\;H \\ CO_2C_2H_5 \end{array} + 2KOH = \begin{array}{l} CH_3 \\ C.SO_2R \\ CH \\ CO_2K \end{array} + R.SO_2K + C_2H_5.OH + H_2O.$$

Besonders aber die Thatsache, dass der β-Diäthylsulfonbuttersäureäthylester, $CH_3.C(SO_2C_2H_5)_2.CH_2.CO_2C_2H_5$, schon bei gewöhnlicher Temperatur mit alkoholischem Ammoniak 1 Mol. Aethylsulfinsäure abspaltet unter Bildung von β-Aethylsulfonisocrotonsäureäthylester, macht die Annahme sehr wahrscheinlich, dass die β-Aethylsulfonisocrotonsäure selbst die α,β-ungesättigte Säure $CH_3.C(SO_2C_2H_5):CH.CO_2H$ ist.

Bei einer dritten Versuchsreihe habe ich Phenylhydrazin auf die Aethylester der beiden β-Chlorcrotonsäuren einwirken lassen und hierbei aus beiden Estern die nämlichen Reactionsproducte erhalten, nämlich 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon, *Bis*-phenylmethylpyrazolon und 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-4-azobenzol neben salzsaurem Phenylhydrazin. Die Entstehung der verschiedenen, die Methylgruppe enthaltenden Pyrazolonderivate aus dem Ester der β-Chlorisocrotonsäure lässt sich nur dann ungezwungen erklären, wenn man im Molekül dieser Säure schon prä-

formirt ein Methyl annimmt; dann findet diese Reaction, die schon bei 100° eintritt, in der folgenden Gleichung ihre plausible Erklärung:

$$\begin{array}{l} CH_3.\ddot{C}.Cl \\ H.\ddot{C}.CO_2C_2H_5 \end{array} + 2\begin{array}{l} HNH \\ HN.C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3.\ddot{C}-NH \\ H.\ddot{C}-CO \end{array}\!\!>N.C_6H_5 + C_6H_5.NH.NH_2.HCl + C_2H_6O.$$

Bis-phenylmethylpyrazolon und der rothgefärbte Azokörper entstehen secundär durch Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin auf das zuerst gebildete einfache »Knorr'sche Pyrazolon«.

Die Entstehung von Derivaten der Isocrotonsäure aus den Mercaptolestern, $CH_3.C(SR)_2.CH_2.CO_2C_2H_5$, sowie aus den Disulfonestern der allgemeinen Formel $CH_3.C(SO_2R)_2.CH_2.CO_2C_2H_5$ bei der Einwirkung von 2 Mol. verdünnt-alkoholischen Aetzkalis, ferner die Bildung verschiedener, die Methylgruppe haltender Pyrazolonderivate bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf β-Chlorisocrotonsäureäthylester sprechen durchaus zu Gunsten der Auffassung, dass β-Chlorisocrotonsäure und Isocrotonsäure αβ-ungesättigte Säuren sind.

Fast um dieselbe Zeit haben Fr. Fichter[1]), W. Ssemenoff[2]) und J. Wislicenus[3]) eine flüchtige Säure der Zusammensetzung $C_4H_6O_2$ beschrieben, die sie mit Hülfe von β-Oxyglutarsäure (Fichter), bezw. von β-Bromglutarsäure (Ssemenoff und J. Wislicenus) erhalten hatten. Ssemenoff giebt an, dass die von ihm erhaltene, mit Wasserdämpfen übergehende, einbasische ungesättigte Säure nicht als die erwartete Vinylessigsäure identificirt werden konnte, dass sie in den Eigenschaften ihrer Calcium- und Baryum-Salze aber auch mit den bekannten Crotonsäuren nicht übereinstimme. Fichter hingegen hatte ursprünglich angenommen, dass seine Säure mit Isocrotonsäure identisch wäre. (»Toutes ses propriétés montrent qu'il est absolument identique à l'acide isocrotonique«.) Besonders durch Vergleichung der physikalischen Eigenschaften der in Frage kommenden Säuren sind Fr. Fichter und Sonneborn[4]) zu der Ueberzeugung gekommen, dass die Fichter'sche Vinylessigsäure zwar sehr grosse Aehnlichkeit mit der Isocrotonsäure zeige, aber von ihr verschieden ist.

Schon seit längerer Zeit findet sich in der Literatur eine ebenfalls flüssige Säure der Zusammensetzung $C_4H_6O_2$ verzeichnet, welche von R. Fittig und Röder[4]) sowie von W. Perkin[5]) aus einer zwei-

---

[1]) Arch. sc. phys. nat. Genève [4] 6, 402 (October 1898) und Fr. Fichter und Krafft, diese Berichte **32**, 2799 [1899].

[2]) Journ. russ. physik.-chem. Ges. **31**, 386 (12. November 1898).

[3]) Diese Berichte 32, 2047 (10. Juli 1899). [4]) Diese Berichte **35**, 938 [1902].

[4]) Diese Berichte **16**, 372, 2593 [1883]; Ann. d. Chem. **227**, 1 [1885].

[5]) Diese Berichte **17**, 54 und ebenda **18**, 1739, sowie Journ. Chem. Soc. **47**, 815.

basischen Säure, von Fittig Vinaconsäure genannt, durch Abspaltung von 1 Mol. Kohlensäure erhalten wurde. Der Diäthylester der Vinaconsäure entsteht bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriummalonsäureester. Fittig hat der aus der Vinaconsäure erhältlichen einbasischen Säure die Formel $CH_2:CH.CH_2.CO_2H$ gegeben, die also mit der Fichter'schen Vinylessigsäure identisch sein müsste. Nach W. Perkin ist Vinaconsäure 1.1-Trimethylendicarbonsäure und die von ihr derivirende einbasische Säure $C_4H_6O_2$ Trimethylenmonocarbonsäure,

$$\begin{array}{c} H_2C - CH_2 \\ \diagdown\;\diagup \\ H.C.CO_2H \end{array}.$$

Isocrotonsäure, Vinylessigsäure und die Fittig-Perkin'sche Säure sind farblose, ähnlich riechende Flüssigkeiten von nahezu dem gleichen Siedepunkt; erschwerend für die vergleichende Untersuchung der freien Säuren ist der Umstand, dass Isocrotonsäure und Vinylessigsäure beim Erhitzen für sich oder mit Säuren oder Alkalien in feste Crotonsäure umgelagert werden. Durch Vergleich von Salzen, besonders der Calciumsalze, und Bestimmung der physikalischen Constanten haben die genannten Autoren versucht, den Nachweis zu führen, ob die in Frage kommenden Säuren identisch sind oder nicht.

Drei Reactionen sind es, mit Hülfe deren ich schon vor längerer Zeit dasselbe Ziel zu erreichen versucht habe: 1. Darstellung und Vergleich der Anilide der Säuren. Ich habe schon früher darauf hingewiesen, dass sich die Anilide zum Vergleiche von isomeren, zumal flüssigen Säuren häufig besser eignen als andere Derivate: erstens weil sie ohne Anwendung von Wärme aus den freien Säuren erhältlich sind, also eine Umlagerung der labilen in die stabile Modification einer Säure hierbei wenig wahrscheinlich ist; ferner weil sie ausnahmslos gut krystallisiren und scharf schmelzen; endlich weil die Bestimmung ihres Molekulargewichtes in einem Lösungsmittel mit grösserer Genauigkeit ausgeführt werden kann, als dies bei den freien Säuren selbst, der Ionisation wegen, der Fall ist.

2. Wurden die bromhaltigen, ebenfalls schön krystallisirenden Verbindungen, welche bei der Einwirkung von Brom auf die Chloroformlösung der Anilide erhalten werden, vergleichend untersucht.

3. Wurden die freien Säuren und deren Anilide mit Anilin auf 160—180° erhitzt. Wie W. Autenrieth und C. Pretzell[1]) vor einiger Zeit angegeben haben, bilden einbasische ungesättigte Säuren unter diesen Bedingungen nicht entsprechende Anilide, sondern dadurch, dass 1 Mol. Anilin unter Aufhebung der doppelten Kohlenstoffbindung angelagert wird, die gesättigten Anilinofettsäureanilide; es scheint die Gesetzmässigkeit zu bestehen, dass der Anilinrest an das β-ständige Kohlenstoffatom angelagert wird.

---

[1]) Diese Berichte 36, 1262 [1903].

Diese Untersuchungen haben bestimmt ergeben, dass Isocrotonsäure, die nach dem Verfahren von J. Wislicenus[1]) von Crotonsäure befreit ist, die Fichter'sche Vinylessigsäure und die Fittig-Perkin'sche Säure drei einheitlich zusammengesetzte, aber unter sich verschiedene Säuren sind; jede von diesen drei Säuren giebt ein gut krystallisirendes, scharf schmelzendes Anilid. Im Unterschiede zu den freien Säuren lagern sich die Anilide der Isocrotonsäure und der Vinylessigsäure nicht so leicht in Crotonsäureanilid um; geht man bei der Darstellung dieser Anilide von den ganz reinen Säuren aus, so erhält man sowohl aus der Isocrotonsäure, als auch aus der Vinylessigsäure Anilide, die absolut frei von Crotonsäureanilid sind.

Die Versuche mit Brom haben ergeben, dass Crotonsäureanilid, Vinylessigsäureanilid und Methacrylsäureanilid in Chloroformlösung mit der berechneten Menge Brom einfache Dibromadditionsproducte liefern, die selbstverständlich unter sich verschieden sind. Isocrotonsäureanilid giebt bei dieser Reaction unter reichlicher Entwickelung von Bromwasserstoff ein Tribromderivat, auch wenn man bei -10^0 arbeitet und einen Ueberschuss von Brom sorgfältig vermeidet; ein Teil des Anilids bleibt unter diesen Umständen unverändert, während der übrige Theil in das »Tribromid« übergeführt wird. Die hydrolytische Spaltung dieser Verbindung mit Salzsäure im geschlossenen Rohr lieferte als Spaltungsproducte: Bromwasserstoff, *p*-Bromanilin und *α*-Bromcrotonsäure. Hiernach ist das aus Isocrotonsäureanilid und Brom entstandene Derivat als Iso-*αβ*-dibrombuttersäure-*p*-bromanilid,

$$CH_3.CH.Br$$
$$H.CBr.CO.NH.C_6H_4.Br(1.4)$$

zu bezeichnen.

Auch das Crotonsäureaniliddibromid lässt sich zu einem *p*-Bromanilid bromiren, wenn man seine Lösung in Chloroform mit der berechneten Menge Brom zusammenbringt. Dieses Derivat ist nicht identisch mit dem aus Isocrotonsäureanilid und Brom erhaltenen *p*-Bromanilid; nach seiner Entstehungsweise muss ihm die Constitution:

$$H.C(CH_3)Br$$
$$H.CBr.CO.NH.C_6H_4Br(1.4)$$

zukommen; es ist demnach *αβ*-Dibrombuttersäure-*p*-bromanilid.

Das Anilid der Fittig-Perkin'schen Säure $C_4H_6O_2$ reagirt in Chloroformlösung ebenfalls mit Brom; unter lebhafter Entwickelung von Bromwasserstoff entsteht ein Monobromid, nämlich das schön krystallisirende *p*-Bromanilid, wie dessen Spaltung mit Salzsäure bestimmt ergeben hat, wobei neben einer bromfreien Säure, wahrscheinlich $C_4H_6O_2$, *p*-Bromanilin erhalten wurde.

[1]) Vierteljahrschr. d. math. Ges. Zürich, 41. Jahrgang, II, 270.

Die Versuche mit Anilin haben zu folgenden Ergebnissen geführt: Crotonsäure, Isocrotonsäure und die Fichter'sche Vinylessigsäure, sowie deren Anilide geben beim Erhitzen mit Anilin ein und dasselbe β-Anilinobuttersäureanilid, $CH_3.CH(NH.C_6H_5).CH_2.CO.NH.C_6H_5$, das aus dem Reactionsproducte mit Hülfe seines in Salzsäure schwer löslichen, schön krystallisirenden salzsauren Salzes verhältnissmässig leicht isolirt werden kann. Methacrylsäure und ihr Anilid geben hierbei ein von jenem verschiedenes β-Anilinoisobuttersäureanilid. Die Fittig-Perkin'sche Säure liefert auch bei längerem Erhitzen mit einem grossen Ueberschusse von Anilin ihr entsprechendes Anilid und dieses selbst, in gleicher Weise mehrere Stunden mit Anilin zum Sieden erhitzt, bleibt unverändert.

Aus diesen neuen Thatsachen, in Verbindung mit früher von mir gefundenen, können folgende Schlüsse gezogen werden:

1. Die fünf Säuren der Zusammensetzung $C_4H_6O_2$, welche nach unserer Theorie existiren müssen, sind als einheitliche chemische Individuen bekannt. Vier von diesen Säuren enthalten eine Aethylenbindung, denn die aus ihnen erhältlichen Anilide addiren zwei Atome Brom wie auch ein Molekül Anilin unter Bildung gesättigter Verbindungen. Die Fittig-Perkin'sche Säure verhält sich hingegen wie eine gesättigte Säure, indem ihr Anilid ein Monobromsubstitutionsproduct liefert, und ferner Anilin an jenes nicht addirt wird. Diese Thatsachen lassen sich nur unter Zugrundelegung der von W. Perkin aufgestellten Formel $\begin{array}{c} H_2C - CH_2 \\ \diagdown \diagup \\ H.C.CO_2H \end{array}$ ungezwungen erklären; die Säure ist demnach als Trimethylenmonocarbonsäure zu bezeichnen.

2. β-Chlorcrotonsäure und β-Chlorisocrotonsäure sind $\alpha\beta$-ungesättigte Säuren, also structuridentisch; dasselbe bezieht sich auf Crotonsäure und Isocrotonsäure. Zu Gunsten der Annahme, dass Isocrotonsäure und β-Chlorisocrotonsäure $\alpha\beta$-ungesättigt sind, sprechen folgende Thatsachen: Die Mercaptolester des Acetessigesters der allgemeinen Formel $CH_3.C(SR)_2.CH_2.CO_2C_2H_5$ und die Disulfonester der Formel $CH_3.C(SO_2R)_2.CH_2.CO_2C_2H_5$, geben mit Alkalien, Letztere auch mit Ammoniak, ausschliesslich Derivate der Isocrotonsäure, ferner bildet β-Chlorisocrotonsäureäthylester mit Phenylhydrazin Methylphenylpyrazolon und andere, die Methylgruppe enthaltende Pyrazolonderivate.

Auch die Thatsache, dass das aus Isocrotonsäureanilid und Brom erhältliche Tribromid bei der hydrolytischen Spaltung mit Salzsäure ausschliesslich die α-Bromcrotonsäure (scharfer Schmelzpunkt 106—107°) lieferte, lässt sich nur unter Zugrundelegung der von J. Wislicenus für die Isocrotonsäure aufgestellten Raumformel (II) (S. 2534) ungezwungen erklären.

Nach erfolgter Anlagerung von Brom an das Isocrotonsäureanilid und erfolgter Substitution im Anilinrest wird durch Drehung des einen Systems gegen das andere die begünstigte Configuration entstehen:

$$\begin{array}{l} CH_3.CH.Br \\ \quad | \\ H.CBr.CO.NH.C_6H_4.Br \end{array} \quad \text{geht durch Drehung über in} \quad \begin{array}{l} Br.CH.CH_3 \\ \quad | \\ H.CBr.CO.NH.C_6H_4.Br, \end{array}$$

woraus durch Verseifung und Abspaltung von 1 Mol. Bromwasserstoff α-Bromcrotonsäure von der Configuration $\begin{array}{l} H.C.CH_3 \\ \quad \ddot{} \\ Br.C.COOH \end{array}$ entsteht. In dieser Bromcrotonsäure vom Schmp. 106—107° muss aber das Bromatom in der α-Stellung sich befinden, da sie ja auch aus α,α-Dibrombuttersäure durch Kochen mit Wasser erhältlich ist. Hierdurch ist aber festgelegt, dass Isocrotonsäureanilid das Derivat einer α,β-ungesättigten Säure ist.

Der Uebersichtlichkeit halber lasse ich die folgende Tabelle folgen:

Crotonsäure.	Isocrotonsäure.	Vinylessigsäure.	Methacrylsäure.	Trimethylencarbonsäure.
Anilide dieser Säuren.				
.C.CH$_3$ ‖ .C.CO.NH.C$_6$H$_5$	CH$_3$.C.H ‖ H.C.CO.NH.C$_6$H$_5$	CH$_2$ ⋅⋅ CH ⋅ CH$_2$ ⋅ CO.NH.C$_6$H$_5$	CH$_2$ ⋅⋅ C.CH$_3$ ⋅ CO.NH.C$_6$H$_5$	H$_2$C——CH$_2$ \\ / H.C.CO.NH.C$_6$H$_5$
Schmp. 118°.	Schmp. 102°.	Schmp. 58°.	Schmp. 87°.	Schmp. 110°.
Verhalten dieser Anilide gegen Brom (2 Atm.), in Chloroform gelöst.				
Addition: Br ⋅ .C.CH$_3$ | .C.CO.NH.C$_6$H$_5$ Br	Addition und Substitution zu	Addition: CH$_2$Br ⋅ CHBr ⋅ CH$_2$ ⋅ CO.NH.C$_6$H$_5$	Addition: CH$_2$Br ⋅ CBr.CH$_3$ ⋅ CO.NH.C$_6$H$_5$	Substitution: H$_2$C——CH$_2$ \\ / H.C.CO.NH.C$_6$H$_4$Br (1.4)
Schmp. 160°.		Schmp. 101°.	Schmp. 128°.	Schmp. 189°.
iebt mit mehr Brom Br ⋅ .C.CH$_3$ | .C.CO.NH.C$_6$H$_4$.Br Br (1.4)	Br ⋅ CH$_3$.C.H | H.C.CO.NH. ⋅ Br C$_6$H$_4$Br(1.4)			
Schmp. 154°.	Schmp. 146°.			
erhalten der freien Säuren und deren Anilide beim Erhitzen mit Anilin.				
Bildung von β-Anilinobuttersäureanilid			CH$_2$.NH.C$_6$H$_5$ ⋅ CH.CH$_3$ ⋅ CO.NH.C$_6$H$_5$	H$_2$C——CH$_2$ \\ / H.C.CO.NH.C$_6$H$_5$
Schmp. 93°.			Schmp. 122°.	Schmp. 110°.

Ich glaube nicht zu weit zu gehen, wenn ich behaupte, dass die Existenz von fünf isomeren Säuren der Formel $C_4H_6O_2$, von welchen zweien dieselbe Structurformel gegeben werden muss, eine Hauptstütze der Hypothese von der »Aethylenstereoisomerie« bildet; denn bis jetzt sind nur wenige derartig isomere Substanzen bekannt geworden, bei welchen eine Structurisomerie völlig ausgeschlossen ist. Dies ist schon aus dem Grunde manchmal nicht der Fall, weil häufig nicht alle, nach der Theorie möglichen isomeren Verbindungen, Structur- und Raum-Isomere, die sich von einer gegebenen Summenformel ableiten lassen, dargestellt sind. Selbst für Fumar- und Maleïn-Säure ist die Annahme einer Structurisomerie von vornherein nicht von der Hand zu weisen. R. Anschütz schreibt in seiner »Organischen Chemie« über die Isomerie dieser beiden Säuren: »Vielleicht bedingen sich sogar die stereochemische verschiedene Anordnung und die verschiedene structurchemische Lagerung der in beiden Säuren enthaltenen Atome wechselseitig:

$$\begin{array}{c} H.C.CO_2H \\ \Vert \\ HO_2C.C.H \end{array}, \quad \begin{array}{l} H.C.C{<}^{OH}_{OH} \\ \Vert \quad >O \\ H.C.CO \end{array}$$

Fumarsäure, Maleïnsäure.«

Aehnlich verhält es sich mit der Isomerie der Cumar- und Cumarin-Säure, bezw. der 3-Nitrocumar- und 3-Nitrocumarin-Säure, für welche Säuren, wegen des ganz verschiedenen Verhaltens ihrer Dimethylester gegen Sodalösung, wohl viele Chemiker eine Structurisomerie annehmen. Würde bei gleichartigen Bindungsverhältnissen der Unterschied der beiden isomeren Dimethylester in der räumlichen Lagerung beruhen, so wäre das verschiedene Verhalten derselben gegen Sodalösung weder voraus- noch einzusehen, während es bei der Auffassung des *o*-Nitrocumarinsäureesters als eine Art »Kohlensäureester« als selbstverständlich erscheint[1]).

Experimenteller Theil.

In Gemeinschaft mit Carl Pretzell.

Isocrotonsäureanilid, $\begin{array}{l} CH_3.C.H \\ \ \ddot{} \\ H.C.CO.NH.C_6H_5. \end{array}$

Die Anilide der fünf isomeren Säuren $C_4H_6O_2$ haben wir, ohne Anwendung von Wärme, nach dem folgenden Verfahren dargestellt, das für die Isocrotonsäure ausführlicher beschrieben sein möge. In reine, nach J. Wislicenus (l. c.) von fester Crotonsäure befreite Isocrotonsäure (7.6 g), welche bei einem Drucke von 12—14 mm zwischen 70—72° überdestillirt, wird in einem mit Chlorcalciumrohr

---

[1]) Vergl. R. Anschütz, Ann. d. Chem. 254, 181.

versehenen trocknen Kölbchen fein zerriebenes Phosphorpentachlorid (21 g) allmählich eingetragen; um eine zu starke Erwärmung zu vermeiden, wird das Kölbchen in Eis gestellt. Unter reichlicher Entwickelung von Chlorwasserstoff tritt hierbei lebhafte Reaction ein. Das erhaltene flüssige Gemisch aus Isocrotonsäurechlorid und Phosphoroxychlorid wird in kleinen Mengen zu einer Mischung von Anilin, von dem die 3—4-fache Menge der Theorie genommen werden muss, und 10-procentiger Natronlauge gebracht. Nach jedesmaligem Zusatz des Säurechloridgemisches muss erst tüchtig umgeschüttelt, dann die Reaction bestimmt werden; ist diese eine saure geworden, so muss noch Natronlauge zugefügt werden. Sollte sich das Reactionsgemisch zu sehr erwärmen, so muss es vor erneutem Zusatz von Chloridgemenge gut gekühlt werden. Die stark alkalisch reagirende Flüssigkeit wird wiederholt mit Aether ausgezogen und der nach dem Abdestilliren der Aetherlösung bleibende Rückstand zur Beseitigung des überschüssigen Anilins mit verdünnter Salzsäure gut durchschüttelt, wobei das Anilid, besonders beim Stehenlassen in Eis, nach einiger Zeit als eine krümliche Masse sich ausscheidet; diese wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und in kaltem Alkohol gelöst; dann fügt man Wasser bis zur bleibenden schwachen Trübung hinzu und lässt in Eis stehen. Auf diese Weise erhält man die Anilide schön krystallisirt und von tadelloser Reinheit. Die Ausbeute ist meist eine recht befriedigende. Aus 2 g reiner Isocrotonsäure erhielten wir ein Mal 2.2 g Anilid und bei einem entsprechenden Versuche mit 5 g fester Crotonsäure 6.3 g Crotonsäureanilid. Ist die alkoholische Lösung des Anilids stark gefärbt, so wird sie vor dem Zusatz von Wasser erst mit Blutkohle möglichst entfärbt.

Isocrotonsäureanilid zeigt schon nach der ersten Krystallisation den richtigen, scharfen Schmp. 102°, der sich auch bei wiederholtem Umkrystallisiren nicht mehr ändert. Dies ist aber nur der Fall, wenn man von der ganz reinen, nach dem Wislicenus'schen Verfahren dargestellten Isocrotonsäure ausgeht. Der von Autenrieth und P. Spiess[1]) für das Isocrotonsäureanilid angegebene Schmelzpunkt ist unrichtig und daher zu streichen, da dieselben seiner Zeit ihre Versuche mit einer crotonsäurehaltigen Isocrotonsäure angestellt haben.

Isocrotonsäureanilid krystallisirt in langen Prismen, die in kaltem Wasser nur wenig, in heissem Wasser reichlicher und in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich sind. Das nach dem Schmelzen wieder erstarrte Anilid zeigt den oben angegebenen Schmelzpunkt, auch wenn es längere Zeit auf 120—130° erhitzt wird.

[1]) Diese Berichte 34, 189 [1901].

0.2245 g Sbst.: 0.614 g CO_2, 0.149 g H_2O. — 0.26 g Sbst., 22 g Alkohol, 0.08° Siedepunktserhöhung.

$C_{10}H_{11}ON$. Ber. C 74.53, H 6.83; Mol.-Gew. 161.
Gef. » 74.38, » 6.94; » » 168.

Nebenproduct bei der Darstellung der Anilide. — Dianilinophosphorsäure. Aus der wässrig-alkalischen Flüssigkeit, die nach dem Ausschütteln des Anilids und überschüssigen Anilins bleibt, lässt sich durch Uebersättigen mit Salzsäure Dianilinophosphorsäure $OP(NH.C_6H_5)_2OH$ als weisser, krystallinischer Niederschlag zur Abscheidung bringen. Diese Säure bildet sich stets, wie W. Autenrieth und P. Rudolph[1]) seiner Zeit gezeigt haben, wenn ein Gemisch aus Anilin und 10-procentiger Natronlauge mit Phosphoroxychlorid unter guter Kühlung geschüttelt wird. Die Dianilinophosphorsäure zeigt das interessante Verhalten, dass sie aus der kalt bereiteten, gesättigt-wässrigen Lösung durch Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salz-, Salpeter- oder Schwefel-Säure in seidenglänzenden Nädelchen und Blättchen gefällt wird. Dieses Verhalten dürfte auf der Zurückdrängung der Ionisation der ziemlich starken einbasischen Dianilinophosphorsäure durch Hinzufügen der Mineralsäure zu ihrer gesättigten Lösung bedingt sein. Die schwächere Essigsäure bewirkt keine Ausfällung der Dianilinophosphorsäure aus ihrer wässrigen Lösung.

Iso-α, β-Dibrombuttersäure-*p*-bromanilid,

$$\begin{array}{l} CH_3.CH.Br \\ \quad\;\; H.CBr.CO.NH.C_6H_4.Br\ (1.4), \end{array}$$

wird immer erhalten, wenn man Brom in Chloroformlösung auf Isocrotonsäureanilid einwirken lässt, und zwar gleichgültig, ob die Reaction bei Zimmertemperatur oder bei —10° ausgeführt wird, und ob das Brom in berechneter Menge (2 At.) oder im Ueberschusse angewandt wird. Zu seiner Darstellung werden 1.6 g Isocrotonsäureanilid (1 Mol.) in etwa 10 ccm trocknem Chloroform gelöst und 3.2 g Brom (4 At.), die in der 10-fachen Menge Chloroform gelöst sind, allmählich zugefügt. Fast sofort beginnt eine Entwickelung von Bromwasserstoff, die mit der Zeit zunimmt. Nachdem das Gemisch fast entfärbt ist, was nach 2 oder 3 Stunden der Fall ist, wird das Chloroform abdestillirt und der Rückstand aus verdünntem Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Hierbei erhält man glänzende, weisse Prismen, die scharf bei 146° schmelzen.

0.1585 g Sbst.: 0.223 g AgBr.

$C_{10}H_{10}ONBr_3$. Ber. Br 60.00. Gef. Br 59.81.

In Wasser ist das *p*-Bromanilid fast unlöslich, während es von den organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht gelöst wird. Um die Constitution zu bestimmen, erhitzte man es mit rauchender Salzsäure

[1]) Diese Berichte 33, 2099 [1900].

6 Stunden im geschlossenen Rohr auf 120—130°; der braun gefärbte Röhreninhalt wurde mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgezogen; dieser liess beim Eindunsten eine wenig gefärbte, allmählich fest werdende Säure zurück, die beim wiederholten Umkrystallisiren aus wenig Wasser, unter Zuhülfenahme von Thierkohle in langen, farblosen, bei 106.5° schmelzenden Nadeln erhalten wurde. Hierdurch und durch das Ergebniss der Analyse gab sich die Säure als α-Bromcrotonsäure, $C_4H_5BrO_2$, zu erkennen, deren Schmelzpunkt zu 106° angegeben ist.

0.18 g Sbst.: 0.2144 g AgBr.

$C_4H_5BrO_2$. Ber. Br 48.5. Gef. Br 48.2.

Die beim Ausschütteln mit Aether gebliebene, wässrige, sauer reagirende Flüssigkeit wurde mit Kalilauge alkalisch gemacht und wiederum mit Aether ausgezogen; dieser Aetherauszug lieferte einen dicken, bräunlich gefärbten Verdunstungsrückstand, der beim Umrühren vollständig krystallinisch erstarrte und der somit frei von Anilin war; beim Umkrystallisiren aus Wasser wurden weisse Blättchen erhalten, die den in der Literatur für *p*-Bromanilin angegebenen Schmelzpunkt von 64—66° zeigten. Eine Brombestimmung dieser Krystalle bestätigte weiter, dass in der That *p*-Bromanilin vorgelegen hat.

0.362 g Sbst.: 0.398 g AgBr.

C_6H_6BrN. Ber. Br 46.5. Gef. Br 44.8.

In der nach dem Ausschütteln des *p*-Bromanilins gebliebenen wässrigen Flüssigkeit konnte reichlich Bromwasserstoff nachgewiesen werden. Durch diesen Spaltungsversuch mit Salzsäure ist die Constitution des aus Isocrotonsäureanilid und Brom entstandenen »Tribromides« als Iso-αβ-Dibrombuttersäure-*p*-bromanilids gegeben. β-Bromcrotonsäure (Schmp. 94.5—95°) konnte unter den Spaltungsproducten des »Tribromides« nicht nachgewiesen werden.

Benzoyl-*p*-bromanilid, $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.Br$ (1.4).

Da das Umkrystallisiren des *p*-Bromanilins mit erheblichen Verlusten verbunden ist, habe ich bei den ausgeführten Spaltungsversuchen der Bromanilide die Entstehung dieser Base wiederholt in der Weise nachgewiesen, dass ich sie in ihr gut krystallisirendes Benzoylderivat übergeführt habe. Dieses bildet sich ausserordentlich leicht und in quantitativer Ausbeute, wenn fein zerriebenes *p*-Bromanilin erst mit Wasser angerührt, dann mit Benzoylchlorid und Natronlauge geschüttelt wird. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, bei 202° schmelzenden, dünnen, sechsseitigen Tafeln. Auch das noch ganz rohe, meist stark gefärbte *p*-Bromanilin, wie es bei den Spaltungsversuchen erhalten wurde, lieferte ein Benzoylderivat, das schon nach dem ersten Umkrystallisiren den richtigen Schmelzpunkt zeigte.

0.228 g Sbst.: 0.1536 g AgBr.

$C_{13}H_{10}BrON$. Ber. Br 28.98. Gef. Br 28.67.

Benzoyl-*p*-bromanilid ist in Wasser, auch siedendem, fast unlöslich, in kaltem Alkohol und Aether nur wenig löslich, während es von Chloroform etwas reichlicher und besonders leicht von Aceton gelöst wird.

Crotonsäureanilid, $\begin{matrix} H.C.CH_3 \\ \ddot{} \\ H.C.CO.NH.C_6H_5 \end{matrix}$,

ist schon von W. Autenrieth und P. Spiess (l. c.) beschrieben worden. Wir haben es von Neuem in grösseren Mengen dargestellt und durch wiederholte Krystallisation aus verdünntem Alkohol in grossen, glänzenden Prismen vom Schmp. 118° erhalten, der nun auch bei weiteren Krystallisationsversuchen unverändert blieb. Bestimmung des Mol.-Gew. der Krystalle vom Schmp. 118°.

0.324 g Sbst., 20 g Alkohol, 0.11° Siedepunktserhöhung.

$C_{10}H_{11}ON$. Ber. Mol.-Gew. 161. Gef. Mol.-Gew. 167.

Auch die Angaben der genannten Autoren über das bei 159—160° schmelzende αβ-Dibrombuttersäureanilid, $CH_3.CHBr.CHBr.CO.NH.C_6H_5$, haben wir bestätigen können. Bringt man zu der Chloroformlösung des Crotonsäureanilids die berechnete Menge Brom (2 Atome), ebenfalls in Chloroform gelöst, so tritt im Unterschiede zu dem gleichen Versuche mit Isocrotonsäureanilid Bromwasserstoff entweder überhaupt nicht auf, oder er entwickelt sich höchstens in Spuren.

αβ-Dibrombuttersäure-*p*-bromanilid,

$\begin{matrix} H.CBr.CH_3 \\ \dot{} \\ H.CBr.CO.NH.C_6H_4Br \end{matrix}$,

wird erhalten: 1. durch Einwirkung von 2 Atomen Brom auf αβ-Dibrombuttersäureanilid und 2. direct aus Crotonsäureanilid bei Anwendung eines Ueberschusses von Brom (4 Atome). Beide Versuche wurden in Chloroformlösung ausgeführt; das Gemisch lässt man solange stehen, bis nahezu Entfärbung eingetreten ist. Aus Alkohol wird diese Verbindung in glänzenden Blättchen erhalten, die bei 154—155° schmelzen. Es ist nicht identisch mit dem aus Isocrotonsäureanilid und Brom erhaltenen *p*-Bromanilid, denn dieses schmilzt schon bei 146°, und ein Gemenge der beiden isomeren Substanzen zeigt einen ungenauen, viel niedrigeren Schmelzpunkt.

Bei der hydrolytischen Spaltung mit Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 130° wurden *p*-Bromanilin, Bromwasserstoff und eine Bromcrotonsäure erhalten, die wahrscheinlich mit der in der Literatur als β-Bromcrotonsäure bezeichneten Säure identisch ist.

Während aber für diese der Schmelzpunkt zu 94.5 bis 95° angegeben ist, schmilzt die von uns dargestellte Säure bei 97°; sonst stimmt sie in den Eigenschaften mit der β-Bromcrotonsäure überein, krystallisirt wie diese aus Ligroïn in langen Nadeln und aus Wasser in Blättchen.

Analyse des αβ-Dibrombuttersäure-*p*-bromanilids:

0.102 g Sbst.: 0.141 g AgBr.

$C_{10}H_{10}Br_3ON$. Ber. Br 60.00. Gef. Br 59.13.

Analyse des durch Hydrolyse erhaltenen *p*-Bromanilins (Schmelzpunkt 65°):

0.2566 g Sbst.: 0.2794 g AgBr.

Ber. Br 46.51. Gef. Br 46.33.

Vinylessigsäureanilid, $CH_2:CH.CH_2.CO.NH.C_6H_5$.

Die Vinylessigsäure haben wir nach den genauen Angaben einer gütigen Privatmittheilung des Hrn. Prof. Dr. Fichter durch Destillation der β-Oxyglutarsäure dargestellt; diese zerfällt hierbei in Kohlensäure, Wasser und Vinylessigsäure. In geringer Menge entsteht Glutaconsäure als Nebenproduct. Um eine ganz reine Säure zu erhalten, destillirten wir sie schliesslich im Vacuum, wobei unter einem Druck von 12 bis 14 mm die Vinylessigsäure zwischen 70° und 72° überging. Die Ausbeute an Säure ist zwar stets gering gewesen: doch erhält man hierbei eine ganz reine, von fester Crotonsäure freie Vinylessigsäure, wenn man die von Hrn. Prof. Fichter gegebene Vorschrift genau befolgt.

Das Anilid dieser Säure haben wir nach dem von uns ausgearbeiteten Verfahren dargestellt und es durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. 58° erhalten; der Schmelzpunkt des Anilids bleibt auch bei wiederholtem Umkrystallisiren constant. Vinylessigsäureanilid schmilzt also erheblich niedriger als das bei 102° schmelzende Isocrotonsäureanilid. In kaltem Wasser ist das Anilid nur wenig löslich; es wird aber von heissem Wasser ziemlich reichlich, von Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform leicht gelöst.

0.14 g Sbst.: 0.381 g CO_2, 0.095 g H_2O. — 0.184 g Sbst., 20.9 g Alkohol, 0.06° Siedepunktserhöhung.

$C_{10}H_{11}ON$.	Ber. C 74.53,	H 6.83;	Mol.-Gew. 161.
	Gef » 74.21,	» 7.53;	» 168.

βγ-Dibrombuttersäureanilid.

Vinylessigsäureanoliddibromid,

$CH_2Br.CHBr.CH_2.CO.NH.C_6H_5$.

Vinylessigsäureanilid verbindet sich in Chloroformlösung leicht additionell mit 2 Atomen Brom. Lässt man die Bromchloroform-

lösung tropfenweise zu der Chloroformlösung des Vinylessigsäureanilids fliessen, so kann man beobachten, wie jeder einfallende Tropfen fast augenblicklich entfärbt wird. Das erhaltene, fast farblos gewordene Chloroformgemisch wurde im Vacuumexsiccator eingedunstet, das dicke Oel, das zurückblieb, mit kaltem Wasser geschüttelt und die hierdurch fest gewordene Masse in wenig kaltem Alkohol gelöst; dann wurde zu dieser Lösung Wasser bis zur bleibenden Trübung zugefügt, aus der dann feine Nädelchen auskrystallisirten, deren Analyse für ein Vinylessigsäureaniliddibromid gut stimmende Werthe lieferte.

0.1775 g Sbst.: 0.2095 g AgBr. — 0.136 g Sbst.: 5.4 ccm N (17°, 735 mm).

$C_{10}H_{11}Br_2ON$. Ber. Br 49.84, N 4.36.
Gef. » 50.21, » 4.44.

Vinylessigsäureaniliddibromid schmilzt bei 101°, ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich. Die Bildung eines Tribromides konnte bei der Einwirkung von Brom auf Vinylessigsäureanilid nicht nachgewiesen werden.

Methacrylsäureanilid, $CH_2:C(CH_3).CO.NH.C_6H_5$,

haben wir schon früher in unserer vorläufigen Mittheilung beschrieben. Der Schmelzpunkt (87°) dieses aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirenden Anilids bleibt auch bei mehrmaligem Umkrystallisiren unverändert.

$\alpha\beta$-Dibromisobuttersäureanilid.
Methacrylsäureaniliddibromid,
$CH_2Br.CBr(CH_3).CO.NH.C_6H_5$.

Methacrylsäureanilid addirt in Chloroformlösung schon in der Kälte leicht zwei Atomen Brom; eine Entwickelung von Bromwasserstoff findet hierbei nicht statt. Jeder einfallende Tropfen der Brom-Chloroformlösung wird von der Lösung des Methacrylsäureanilids in Chloroform fast sofort entfärbt.

Aus Alkohol krystallisirt das Methacrylsäureaniliddibromid in feinen, bei 128° schmelzenden Nadeln.

0.127 g Sbst.: 0.15 g AgBr.

$C_{10}H_{11}Br_2ON$. Ber. Br 49.84. Gef. Br 49.60.

Trimethylencarbonsäureanilid, H_2C——CH_2 / $H.\overset{\diagdown\,\diagup}{C}.CO.NH.C_6H_5$.

Trimethylen-Di- und Mono-Carbonsäure haben wir nach der von Fittig und Röder (l. c.) gegebenen Vorschrift dargestellt. Als über-

flüssig hat sich die Reinigung der Dicarbonsäure über das Baryumsalz erwiesen. Zur Beseitigung des stets beigemengten Butyrolactons aus dem erst erhaltenen Destillate, das zwischen 175—205° überging, wurde dieses erst mit überschüssiger Sodalösung versetzt, dann mit Aether ausgeschüttelt. Die, freilich mit geringer Ausbeute, von uns erhaltenen Trimethylencarbonsäure destillirte zwischen 180—182° vollständig über, hatte also den von Fittig und Röder für diese Säure angegeben Siedepunkt.

Trimethylencarbonsäure reagirt äusserst lebhaft mit Phosphorpentachlorid, sodass dieses, und zwar unter guter Eiskühlung, immer nur in kleinen Mengen zur Säure zugesetzt werden kann. Das Chlorid der Trimethylencarbonsäure wurde nicht in reinem Zustande isolirt, sondern, noch mit Phosphoroxychlorid gemengt, nach dem angegebenen Verfahren direct in das Anilid verwandelt, das hierbei in guter Ausbeute erhalten wird. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol erhält man das Trimethylencarbonsäureanilid in glänzenden, weissen Blättchen, die scharf bei 110—111° schmelzen.

0.1314 g Sbst.: 0.3612 g CO_2, 0.0926 g H_2O. — 0.1952 g Sbst.: 15.7 ccm N (25°, 744 mm). — 0.2174 g Sbst., 13 g Alkohol, 0.115° Siedepunktserhöhung. — 0.257 g Sbst., 13.3 g Alkohol, 0.14° Siedepunktserhöhung.

$C_{10}H_{11}ON$. Ber. C 74.53, H 6.83, N 8.70; Mol.-Gew. 101.
Gef. » 74.96, » 7.40, » 8.83; » 167, 158.

Dieses Anilid ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, in siedendem Wasser, sowie in Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform ist es leicht löslich. Es zeichnet sich durch ein grosses Krystallisationsvermögen aus.

Auf einem zweiten Wege wurde Trimethylencarbonsäureanilid erhalten, als Trimethylenmonocarbonsäure mit einem Ueberschusse von Anilin mehrere Stunden auf 170—180° erhitzt wurde. Beim Verrühren des dunkel gefärbten Reactionsgemisches mit verdünnter Salzsäure blieb das Anilid zurück, dass schliesslich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten wurde. Die Ausbeute an Anilid war bei diesem Versuche quantitativ.

Trimethylencarbonsäure-*p*-bromanilid,

H_2C——CH_2
$H.C.CO.NH.C_6H_4Br$.

Trimethylencarbonsäureanilid lässt sich leicht bromiren, wenn man seine Lösung in Chloroform (1.4 g), mit der berechneten Menge Brom (1.6 g), ebenfalls in Chloroform gelöst, mischt und das Gemisch 1—2 Tage stehen lässt; unter Freiwerden von Bromwasserstoff entfärbt

sich dasselbe allmählich. Der beim Verdunsten der Chloroformlösung bleibende Rückstand wird erst mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann aus Alkohol umkrystallisirt. Hierbei erhält man die neue Substanz in glänzenden Prismen, die bei 189—190° schmelzen. Die Analyse derselben zeigte, dass bei der Bromirung des Trimethylencarbonsäureanilids ein Monobromsubstitutionsderivat entstanden war.

0.1168 g Sbst.: 0.0916 g AgBr. — 0.3446 g Sbst., 17 g Alkohol, 0.100° Siedepunktserhöhung.

$C_{10}H_{10}BrON$. Ber. Br 33.34; Mol.-Gew. 240.
Gef. » 33.37; » 250.

Das *p*-Bromanilid der Trimethylenmonocarbonsäure ist in Wasser fast unlöslich, in den organischen Lösungsmitteln aber leicht löslich. Seine Constitution wurde durch hydrolytische Spaltung ermittelt; beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 120° wurden *p*-Bromanilin und eine bromfreie Säure, sehr wahrscheinlich Trimethylencarbonsäure, erhalten. Die Hydrolyse des Bromderivates hat also bestimmt ergeben, dass bei der Bromirung des Trimethylencarbonsäureanilids das Brom ausschliesslich in den Benzol- und nicht in den Trimethylen-Ring eingetreten ist.

Versuche zwischen Anilin und den Säuren $C_4H_6O_2$, sowie ihren Aniliden.

In unserer vorläufigen, öfters erwähnten Abhandlung haben wir bereits einige hierher gehörige Versuche mit Crotonsäure und Methacrylsäure beschrieben. Wir haben diese Versuche wiederholt, hierbei die früher gemachten Angaben bestätigen können und dieselben durch Versuche mit Isocrotonsäure, Vinylessigsäure und Trimethylencarbonsäure vervollständigt. Es wurde in der Weise gearbeitet, dass die freie Säure oder ihr Anilid mit etwas mehr als der berechneten Menge Anilin in einem mit Steigrohr verbundenen Kölbchen im Oelbade 3—6 Stunden auf 160—180° erhitzt wurde. Das Reactionsproduct wurde in wenig heisser, mässig verdünnter Salzsäure gelöst, die meist stark dunkel gefärbte Lösung mit Thierkohle entfärbt, dann krystallisiren lassen. Beim Erkalten scheidet sich dann das salzsaure Salz des Anilinofettsäureanilids aus. Liegt etwas mehr Substanz vor, so kann man das erhaltene Reactionsproduct erst mit Wasser ausschütteln, dann mit nicht zu verdünnter Salzsäure durchrühren und auf Eis stehen lassen; allmählich wird die Masse, die nun aus dem salzsauren Salz der Base besteht, fest und krystallinisch. Vinylessigsäure und ihr Anilid, wie auch Isocrotonsäureanilid haben bei diesen

Versuchen ein und dasselbe β-Anilinobuttersäureanilid gegeben, also dieselbe Verbindung, welche unter den gleichen Bedingungen auch aus Crotonsäure und ihrem Anilid erhalten wird. Die erhaltene Base wurde zur näheren Charakterisirung stets in ihr, in Salzsäure schwer lösliches salzsaures Salz übergeführt, das in rhombischen, bei 212° schmelzenden Blättchen krystallisirt. — Trimethylencarbonsäure lieferte bei diesem Versuche ihr Anilid, wie im allgemeinen Theile bereits angegeben ist.

---

444. Hans und Astrid Euler: Zur Kenntniss des Formaldehyds und der Formiatbildung.

(Eingegangen am 30. Juni 1905.)

1. Neutralisation des Formaldehyds.

Wie durch G. Schmidt's Arbeiten, besonders aber durch Claisen's eingehende Untersuchungen allgemein bekannt geworden ist, werden mannigfache Condensationsreactionen durch Alkalien stark beschleunigt. Die Wirkungsweise der Alkalien bei diesen Reactionen ist bis jetzt unaufgeklärt.

In Rücksicht auf die wichtige Condensation, welche unter gewissen Bedingungen vom Formaldehyd zu Zucker führt, wurde der Zustand des Formaldehyds in verdünnter alkalischer Lösung studirt.

Es ergab sich, dass der Formaldehyd sich wie eine schwache Säure verhält, dass also aus Formaldehyd und Alkali das Alkalisalz des Aldehyds gebildet wird, welches in wässriger Lösung zum Theil hydrolysirt ist.

Die Stärke des Formaldehyds als Säure wurde durch folgende Versuche ermittelt:

Es wurden im Beckmann'schen Gefrierapparat 20 ccm einer 1-*n*. Formaldehydlösung[1]) mit 20 ccm Wasser gemischt und die Ge-

[1]) Die Lösungen des Formaldehyds wurden aus 40-procentigem käuflichen Formol bereitet. Dasselbe wurde verdünnt, neutralisirt und destillirt. In Rücksicht auf die Ergebnisse von Tollens' Lösungen wurde der destillirte Aldehyd für diese Untersuchung nie in concentrirterer als 7-procentiger Lösung aufbewahrt. Diese Lösungen zeigen gegenüber Phenolphtaleïn nur eine sehr geringe Acidität. Da keine der bekannten Methoden zur quantitativen Bestimmung des Formaldehyds ganz zuverlässige Resultate liefert, so wurde die Concentration der gereinigten destillirten Formaldehydlösungen aus dem Gefrierpunkt berechnet.

frierpunktserniedrigung dieser Lösung bestimmt; diese betrug: 0.93°. In gleicher Weise wurden 20 ccm einer 1-*n*. Natronlauge mit 20 ccm Wasser gemischt; die Gefrierpunktserniedrigung der 0.5-*n*. Natronlauge betrug 1.73°. Hierauf wurden 20 ccm der 1-*n*. Formaldehydlösung mit 20 ccm der 1·*n*. Natronlauge bei 0° gemischt und sofort die Gefrierpunktserniedrigung der Lösung bestimmt; sie betrug 2.23°. Wären die beiden gelösten Stoffe unverändert geblieben, so würde die Gefrierpunktserniedrigung der Mischung gleich sein der Summe der für jede Componente gefundenen, also 0.93 + 1.73 = 2.66°. Die gefundene Gefrierpunktserniedrigung 2.23° zeigte also an, dass bei der Einwirkung von Natronlauge auf Formaldehyd in der Kälte augenblicklich die Anzahl der gelösten Moleküle um einen gewissen Betrag kleiner wird.

Zunächst wurde festgestellt, dass hier eine wirkliche Neutralisation vorlag. Bekannte Lösungen von Formaldehyd und Natronlauge wurden bei 0° gemischt; in einem Theil dieser Mischung wurde die Natronlauge sofort nach der Mischung mit Schwefelsäure zurücktitrirt, in einem andern, nachdem die Mischung 3 Stunden bei Zimmertemperatur gestanden hatte; es zeigt sich, dass die Concentration der Natronlauge mit der Temperatur nicht abgenommen hatte; die bei höherer Temperatur eintretende Bildung von Natriumformiat und Methylalkohol war also hier ausgeschlossen. Demgemäss war auch der Gefrierpunkt der Mischung unmittelbar nach der Herstellung derselbe, wie nach 2 und nach 5 Stunden. Um zu untersuchen, ob die Reaction zwischen Formaldehyd und Natronlauge eine Addition oder eine Neutralisation ist, haben wir die Leitfähigkeit verdünnter Natronlaugen in Gegenwart und Abwesenheit von Formaldehyd gemessen.

So wurden beispielsweise folgende Leitfähigkeiten $\varkappa$ bei 0° gefunden:

$$0.50\text{-}n.\ NaOH \qquad \varkappa = 0.0553$$
$$0.50\text{-}n.\ NaOH + 0.50\text{-}n.\ HCOH \qquad \varkappa = 0.0209.$$

Es ist also durch Zusatz des Formaldehyds etwa die Hälfte Hydroxylionen der Natronlauge verschwunden.

Lässt schon dieses Ergebniss in Vereinigung mit den gefundenen Gefrierpunktserniedrigungen die Annahme einer Addition, wie sie etwa zwischen $NaHSO_3$ und Formaldehyd[1]) eintritt, nicht zu, so

[1]) Da über den Zerfall der Verbindung zwischen Formaldehyd und saurem Natriumsulfit oder ähnlicher Molekularcomplexe noch nichts bekannt war, habe ich auch eine solche Lösung in der oben beschriebenen Weise untersucht. Es wurden 10.4 g des frisch dargestellten, krystallisirten, sauren

wurde das Verschwinden der Hydroxylionen noch besonders in der Weise quantitativ festgestellt, dass die Verseifungsgeschwindigkeit des Aethylesters durch Natronlauge in Gegenwart von Formaldehyd gemessen wurde. Diese Messungen werden an anderer Stelle mitgetheilt und discutirt werden. Zweifellos ist die Wechselwirkung (in der Kälte) zwischen Formaldehyd und starken Basen eine Neutralisation[1]), und die von Delépine (Compt. rend. 124, 1454) gemessenen Wärmeeffecte bei der Mischung von Kalilauge und Formaldehydlösungen in der Kälte sind Neutralisationswärmen[2]).

Die Neutralisation bezw. die Hydrolyse des Formaldehyd-Natriumsalzes wurde nun quantitativ untersucht, und zwar durch Gefrierpunktsbestimmungen analog den oben beschriebenen. Die Concentrationen der untersuchten Mischungen waren 0.25—1.00 normal in Bezug auf Aldehyd und Natriumhydroxyd.

Die Messungen wurden mit den üblichen Vorsichtsmaassregeln hinsichtlich Unterkühlung und Badtemperatur ausgeführt und je 3 Mal wiederholt.

Die Mittelwerthe sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

In der folgenden Tabelle sind auf der Ordinate die Concentrationen des Natriumhydroxyds eingetragen, auf der Abscisse die Differenzen zwischen den aus der Summe der Componenten berechneten und den gefundenen Gefrierpunktserniedrigungen, dividirt durch die theoretische molekulare Gefrierpunktserniedrigung 1,86. Die auf der Abscisse eingetragenen Werthe geben also die Anzahl der aus dem Liter Lösung durch die Neutralisation verschwundenen Moleküle an.

Sulfits auf 100 ccm Lösung verdünnt; 20 ccm dieser Lösung, mit 20 ccm Wasser gemischt, zeigten die Gefrierpunktserniedrigung:

$$\varDelta = 1.675^0$$

$$\text{20 ccm 2.72-}n\text{. Formaldehyd + 20 ccm } H_2O \quad \varDelta_1 = 2.52^0$$

$$\text{Summe: } \varDelta + \varDelta_1 = 4.195^0$$

$$\text{20 ccm 2.72-}n\text{. Formaldehyd + 20 ccm-}n\text{. } NaHSO_3 = 3.48^0$$

$$\text{Differenz: } 0.715^0.$$

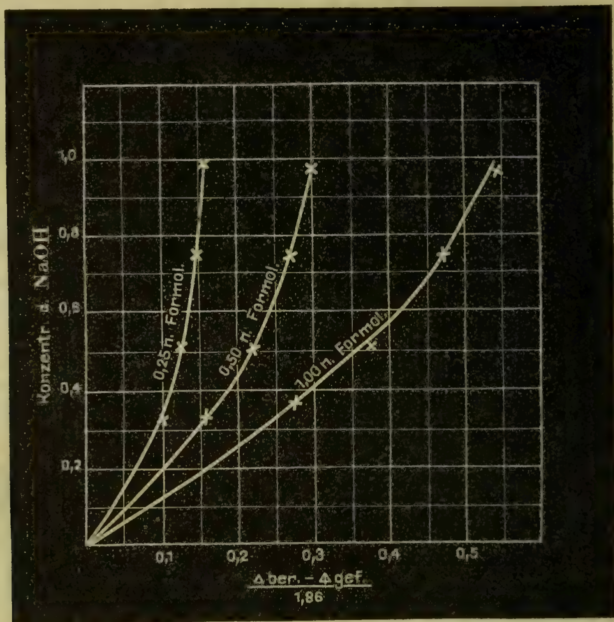
Es berechnet sich hieraus, dass 1 Mol HCOH, $NaHSO_3$ — in 1 L Wasser gelöst — ungefähr zur Hälfte in seine beiden Componenten gespalten ist.

[1]) Erheblich schwächer, aber deutlich ist die Salzbildung zwischen Formaldehyd und Salzsäure; der Formaldehyd ist deshalb zu den amphoteren Elektrolyten zu zählen.

[2]) Die analoge Salzbildung findet auch beim Chloralhydrat statt; sie wurde bei diesem Körper von Reicher und von J. E. Enklaar vermuthet; siehe Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem., 2. Aufl., II, 2, S. 242, und Rec. Trav. chim. Pays-Bas 23, 419.

Die einfachste Annahme, unter welcher die erhaltenen Versuchsergebnisse berechnet werden können, ist die, dass der Formaldehyd

Tabelle a.



als schwache einbasische Säure neutralisirt wird. Unter der vereinfachenden Annahme vollständiger Dissociation des Natriumhydroxyds und des Natriumsalzes des Formaldehyds ergiebt sich dann folgende Reactionsgleichung:

$$\mathrm{HC}{<}^{\mathrm{OH}}_{\mathrm{OH}} + \overset{+}{\mathrm{Na}} + \overset{-}{\mathrm{OH}} = \mathrm{HC}{<}^{\overset{-}{\mathrm{O}}}_{\mathrm{OH}} + \overset{+}{\mathrm{Na}} + \mathrm{H_2O};$$

aus ihr ist ersichtlich, dass für jedes neutralisirte Molekül Formaldehyd 1 Molekül aus der Lösung verschwindet.

Berechnet man indessen die Hydrolyse des Formaldehydsalzes unter obigen Annahmen nach der Formel:

$$K = \frac{[\mathrm{HC(OH)_2}][\mathrm{NaOH}]}{[\mathrm{HC(OH)ONa}]},$$

wobei [ ] die Concentration der entsprechenden Stoffe bedeutet, so steigen die Werthe von K erheblich mit steigender Concentration des Natriumhydroxyds.

Gleichzeitig ausgeführte Messungen über die Leitfähigkeit der studirten Lösungen und über die Geschwindigkeit, mit welcher Aethylacetat verseift wird, — Messungen, deren Discussion hier zu weit führen

würde, — haben ergeben, dass der Formaldehyd eine sehr schwache zweibasische Säure ist.

Die Hydrolyse einer sehr schwachen zweibasischen Säure bezw. zweisäurigen Base war bis jetzt noch nicht näher behandelt worden. Anzeichen für die Salzbildung in der zweiten Aminogruppe glaube ich auch beim Harnstoff gefunden zu haben.

In verdünnter Lösung der Salze, wo dieselben sehr weitgehend hydrolysirt sind, kann die Dissociation des zweiten Wasserstoffions des Formaldehyds vernachlässigt werden, und man kann dann die beiden Körper als binäre Elektrolyte behandeln, wie es bekanntlich J. Walker beim Harnstoff gethan hat.

Zum Vergleich der Hydrolyse des Formaldehydmononatriumsalzes und des Harnstoffnitrats in mässig verdünnter Lösung theile ich folgende Gefrierpunktserniedrigungen Δ mit:

	Δ
0.502-*n*. Harnstoff	0.97°
0.500-*n*. HNO_3	1.85°
Summe:	2.82°.
0.502 Harnstoff + 0.500 HNO_3	2.37°
Differenz:	0.45°.
0.250-*n*. Harnstoff	0.47°
0.500-*n*. HNO_3	1.85°
Summe:	2.32°.
0.250-*n*. Harnstoff + 0.500 *n*.-HNO_3	2.10°
Differenz:	0.22°.

	Δ
0.500-*n*. Formaldehyd . . .	0.93°
0.500-*n*. NaOH	1.73°
Summe:	2.66°.
0.500-*n*. Formaldehyd + 0.500-*n*. NaOH	2.23°
Differenz:	0.43°.
0.250-*n*. Formaldehyd . . .	0.47°
0.500-*n*. NaOH	1.73°
Summe:	2.20°.
0.250-*n*. Formaldehyd + 0.500-*n*. NaOH	2.015°
Differenz:	0.185°.

Es zeigt sich, dass das Alkalisalz des Formaldehyds und das Nitrat des Harnstoffs in gleich concentrirter Lösung nahezu gleich stark hydrolisirt sind.

J. Walker hat gefunden, dass die Hydrolyse des Harnstoffchlorhydrates von der Temperatur so gut wie unabhängig ist[1]); es ist zu erwarten, dass dies für die Salze aller derartig schwachen Elektrolyte[2]) also auch für diejenigen des Formaldehyds gilt.

Die mitgetheilten Messungen lassen sich also folgendermaassen zusammenfassen: Das Formaldehyd ist eine schwache Säure, welche mit starken Basen Salze bildet; eine 1-normale Lösung des Formaldehydmononatriumsalzes enthält ungefähr die Hälfte des Salzes als solches, während die Hälfte in freie Base und freien Form-

[1]) Journ. Chem. Soc. 83, 484 [1903].

[2]) H. Euler, Zeitschr. für phys. Chem. 36.

aldehyd gespalten ist. In verdünnter Lösung lässt sich das Formaldehydsalz als binärer Elektrolyt behandeln; die Stärke (Dissociationsconstante) des Formaldehyds als Säure beträgt rund 1.10^{-14} bei 0°.

2. Die Bildung ameisensaurer Salze aus Formaldehyd.

Bei dem nahen Zusammenhang zwischen der Zuckercondensation und der Kohlenstoffassimilation der Pflanzen erschien es uns wünschenswerth, die Reactionsbedingungen der Zuckerbildung aus Formaldehyd näher kennen zu lernen, um Anhaltspunkte für das Verständniss der entsprechenden Vorgänge in den Pflanzen zu erhalten.

Für den Reactionsverlauf kommen hauptsächlich in Betracht die Concentration der Basis und des Formaldehyds sowie die Temperatur. Ausserdem war aus den vorhandenen Literaturangaben zu entnehmen, dass verschiedenen Basen eine specifische Wirkung zukommt.

Die für verschiedene Basen wechselnden und relativ engen Grenzen, zwischen welchen die Reaction erfolgt, werden dadurch bestimmt, dass der Formaldehyd in alkalischer Lösung an zwei völlig unabhängigen Reactionen betheiligt ist, nämlich einerseits der Condensation und andererseits der Formiatbildung.

Es war also die erste Aufgabe, beide Reactionen getrennt zu verfolgen.

Die Formiatbildung ist von beiden Reactionen die allgemeinere Erscheinung. Ueberall, wo Formaldehyd mit starken Basen bei erhöhter Temperatur zusammentrifft, erfolgt eine Spaltung in Ameisensäure (Formiat) und Methylalkohol[1]); sogar bei gewöhnlicher Temperatur lässt sich dieser Vorgang constatiren[2]). Am besten ist bis jetzt die analoge Reaction des Benzaldehyds bekannt.

Bei einer Formaldehydconcentration von 2—4 pCt. und einer Basenconcentration von $^1/_{50}$—$^1/_{25}$-normal Natron ist die Zuckerbildung ausgeschlossen, und die Formiatbildung kann dann bei etwa 50° bequem quantitativ verfolgt werden.

Im Thermostaten wurde die vorgewärmte Formaldehydlösung mit der berechneten Menge 2-*n*. Alkalilösung gemischt und in Proben von 10 ccm von Zeit zu Zeit die noch vorhandene Menge der Base titrimetrisch bestimmt.

Die numerischen Resultate sind in den folgenden Tabellen verzeichnet. In der ersten Columne wird unter t die Versuchsdauer in Minuten angegeben, in der zweiten Columne unter a — x die zur Zeit t zur Titration von 10 ccm Lösung verbrauchte Menge 0.10-*n*. $\frac{H_2SO_4}{2}$ und in der dritten Columne unter

[1]) O. Loew, diese Berichte 21, 27 [1888].

[2]) M. Delépine, Bull. soc. chim. 17, 939 [1897].

K die nach der Formel monomolekularer Reactionen mit dekadischen Logarithmen berechnete Constante.

Die erwünschte Formaldehydconcentration wurde durch entsprechende Verdünnung vom käuflichen 40-procentigen Formol erhalten und hat also dieselben Fehlergrenzen wie jenes, d. h. dürfte wahrscheinlich ein wenig schwächer als angegeben sein. Es liefert bekanntlich die quantitative Bestimmung durch die Ammoniakmethode von Legler keine ganz genauen Resultate[1]). Diese kleine Unsicherheit bezüglich der Concentration spielt bei unseren Versuchen keine Rolle.

In Betreff der Angaben der Tabellen und der Berechnungsweise ist zu bemerken, dass die Concentration des Formaldehyds (1.33 bezw. 0.67-*n.*) gegenüber derjenigen der Base (0.02—0.05-*n.*) so gross ist, dass Erstere constant gesetzt werden konnte. Die Reaction lässt sich dann als eine monomolekulare berechnen; in den ungünstigsten Fällen wird durch die gleichzeitige Abnahme der Formaldehydconcentration eine Abnahme von 6 pCt. der K-Werthe veranlasst.

Tabelle I. 2 pCt. (0.67-*n.*) Formaldehyd. Temp. 50°. 0.0425-*n.* NaOH.

a

t	a—x	K.10⁵
0	4.24	174
32	3.73	174
62	3.28	171
82	3.07	171
102	2.84	171
122	2.65	167
	Mittel	173

b

t	a—x	K.10⁵
0	4.25	—
20	3.90	186
30	3.72	193
40	3.58	186
60	3.32	181
90	2.97	173
	Mittel	184

Tabelle II. 4 pCt. (1.33 *n.*) Formaldehyd. Temp. 50°. 0.019-*n.* NaOH.

t	a—x	K.10⁵
0	1.90	—
45	1.34	337
55	1.29	306
65	1.16	330
75	1.10	316
85	1.04	308
112	0.81	331
	Mittel	321

Tabelle III. 4 pCt. (1.33-*n.*) Formaldehyd. Temp. 50°. 0.0424-*n.* NaOH. Im Wasserstoffstrom.

t	a—x	K.10⁵	t	a—x	K.10⁵
0	4.24	—	72	2.48	323
5	4.08	334	92	2.09	334
12	3.85	349	122	1.76	313
22	3.59	329	152	1.46	304
32	3.34	333	183	1.15	310
52	2.90	317	212	0.94	308
62	2.72	311		Mittel	322

[1]) Die Wasserstoffsuperoxydmethode von Blank und Finkenbeiner (Chem. Centralblatt 1899, I, 153) liefert in verdünnten Lösungen ganz unzuverlässige Werthe.

Tabelle IVa.
4 pCt. (1.33-*n.*) Formaldehydlösung.
Temp. 50°.
0.04-*n.* $Ba(OH)_2$.

t	a — x	K.10^5
0	3.94	—
10	3.62	368
15	3.46	377
25	3.24	340
32	3.04	352
40	2.88	340
	Mittel	355

Tabelle IVb.
4 pCt. (1.33-*n.*) Formaldehydlösung.
Temp. 50°.
0.0475-*n.* $Ba(OH)_2$.

t	a — x	K.10^5
0	4.75	—
20	4.04	351
30	3.70	362
40	3.43	355
50	3.20	343
60	2.90	357
70	2.70	350
80	2.51	346
100	2.16	342
121	1.80	348
150	1.48	338
	Mittel	349

Tabelle V.
4 pCt. (1.33-*n.*) Formaldehydlösung.
Temp. 50°.
0.042-*n.* $Ca(OH)_2$.

t	a — x	K.10^5
0	4.28	—
16	3.29	684
30	2.86	567
50	2.34	544
60	2.13	496
80	1.74	482
100	1.43	471
120	1.20	456
140	1.01	444

Folgende Tabelle dient zum Vergleich der drei untersuchten Basen. Die Mittelwerthe der bei 50° erhaltenen Constanten sind auf die Concentrationen 0.04- und 0.02-*n.* der Basen interpolirt

Concentration des Formaldehyds	NaOH		½ $Ba(OH)_2$		½ Ca(OH)	
	0.04-*n.*	0.02-*n.*	0.04-*n.*	0.02-*n.*	0.04-*n.*	0.02-*n.*
4 pCt.	304	338	300	—	(500)	—
2 »	168	—	—	—	—	(260)

Auch über den Temperaturcoefficienten der Formiatbildung wurden einige orientirende Versuche angestellt; die Versuchsfehler der bei 75° und 85° ausgeführten Messungen sind wegen der ausserordentlichen Geschwindigkeit der Reaction relativ gross. Die folgenden Zahlen gelten für Lösung von 4 pCt. Formaldehyd und 0.019-*n.* NaOH.

Temperatur . .	50°	65°	75°	85°
K.10^3	3.2	17.5	54	170

Es zeigt sich also, dass die Reactionsgeschwindigkeit sich bei Steigerung der Temperatur um 10° etwa **verdreifacht**.

Die Tabellen lassen folgende Schlüsse zu:

1. Die Bildung von Natrium- und Baryum-Formiat aus Formaldehyd und Natriumhydroxyd bezw. Baryt ist eine Reaction zweiter Ordnung. Bei grossem Ueberschuss von Formaldehyd (also praktisch

constant gehaltener Concentration dieses Stoffes) ist der Reactionsverlauf erster Ordnung. Zwar sinkt im allgemeinen der Werth der Constante ein wenig mit der Zeit. Dieses lässt sich zum Theil auf die Theilnahme des Formaldehydsalzes, zum Theil auf die stetige Concentrationsabnahme des Formaldehyds zurückführen. Die Concentration des Letzteren wird während der Versuchsdauer um 3—6 pCt. herabgesetzt, da bei der Formiatbildung jedes Aequivalent Basis zwei Aequivalente Formaldehyd verbraucht.

2. Natron und Baryt verhalten sich sehr ähnlich; die Reactionsconstanten des Baryts und Natrons sind annähernd gleich.

3. Die Reactionsconstanten sinken etwas mit steigender Anfangsconcentration des Formaldehyds wegen der Bildung des Formaldehydsalzes.

4. Es hat sich bestätigt, dass die Formiatbildung ein reiner Spaltungsvorgang ist ohne Oxydation, denn die Reaction verläuft unter einer Wasserstoffatmosphäre ebenso schnell wie unter Sauerstoff (Tabelle II und III)[1].

5. Die Reactionsconstante verdreifacht sich etwa bei einer Temperatursteigerung von 10°.

6. Durch Kalk wird Formiat viel schneller gebildet als durch Natron und Baryt. Der Reactionsverlauf lässt sich dann auch nicht annähernd durch die für monomolekulare Umsetzungen gültige Formel darstellen. Die so berechneten Werthe zeigen eine stetige Abnahme. Dagegen schliesen sich die Zahlen besser der Formel für bimolekulare Reactionen an. Dieses Ergebniss lässt sich in der Weise deuten, dass die Reaction durch die Einwirkung der Base auf einen Calcium-Formaldehydcomplex vermittelt wird. Hierauf werden wir demnächst zurückkommen.

Wir können zusammenfassen: Auch wenn keine Zuckerbildung stattfindet, besitzen die gelösten Basen ein specifisches Formiatbildungsvermögen, das sich für Natron und Baryt (bei grossem Ueberschuss von Formaldehyd) durch Constanten erster Ordnung ausdrücken lässt, während Kalk sowohl hinsichtlich Geschwindigkeit als Art der Einwirkung ein abweichendes Verhalten zeigt, das auf die Bildung eines »activen« Calciumformaldehydcomplexes hindeutet.

O. Loew[2]), welcher beobachtet hatte, dass Kalk eine 1-procentige Formaldehydlösung ungleich besser condensirte als Baryt, scheint diese Thatsache mit der schnell erfolgenden Neutralisation des Baryts

---

[1]) Vergl. Loew (l. c.) und Delépine, Bull. soc. chim. 17, 939 [1897].

[2]) Diese Berichte 21, 270 ff. [1888].

— über den Kalk wird diesbezüglich nichts erwähnt — in Zusammenhang bringen zu wollen. Bei Wiederholung der Loew'schen Versuche fanden wir aber sogleich, dass Kalk noch schneller neutralisirt wird als Baryt, wie später für 4-procentige Formaldehydlösungen quantitativ festgestellt wurde.

Das Vermögen der verschiedenen Basen, Formaldehyd zu Zucker zu condensiren, steht demnach mit der Geschwindigkeit der Formiatbildung nicht in directem Zusammenhang.

Stockholm's Högskola.

---

445. A. Pinner: Ueber Pilocarpin und dessen Umwandelung in eine neue Modification.

(Eingegangen am 13. Juli 1905.)

In meiner letzten Abhandlung über Pilocarpin habe ich mitgetheilt, dass ich bei der Einwirkung von Brom und Wasser auf Isopilocarpin bei 100° zuweilen ein eigenthümliches Reactionsproduct, ein Perbromid, $C_{11}H_{15}BrN_2O_2.HBr_3$, erhalten habe. Es ist mir gelungen, die Ursache dieser von der gewöhnlichen abweichenden Reaction aufzufinden.

Wie Petit und Polonowski gefunden haben, geht das Pilocarpin sowohl durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge als auch durch Schmelzen seines Chlorhydrats in Isopilocarpin über. Ich habe stets letzteren Weg zur Umwandelung des Alkaloïds in die isomere Form benutzt. Dabei habe ich die Beobachtung gemacht, dass, wenn man das Chlorhydrat nicht nur eben zum Schmelzen erhitzt (auf etwas über 200°) und es nur kurze Zeit (¼—½ Stunde) bei dieser Temperatur erhält, sondern wenn man es nach dem Schmelzen noch etwa 1—2 Stunden auf 225—235° erhitzt, scheinbar keine weitere Veränderung eintritt. Aber wenn man das salzsaure Salz nach der Umwandelung in wenig Wasser löst und mit dem doppelten Volum 50-procentiger Pottaschelösung versetzt, so scheidet sich in beiden Fällen die Base als Oelschicht auf der Oberfläche ab. In ersterem Falle jedoch ist die Base so gut wie vollständig in Chloroform in allen Verhältnissen löslich und ist fast reines Isopilocarpin. Im zweiten Falle ist sie nur zum Theil löslich, und es bleibt ein um so grösserer Theil ungelöst, je länger man es auf 230° erhitzt hat.

Dieser in Chloroform nicht lösliche Theil ist eine neue Modification des Pilocarpins, die ich vorläufig als Metapilocarpin be-

zeichnen möchte, und unterscheidet sich vom Pilocarpin und Isopilocarpin durch folgende Eigenschaften. Die Salze, auch das Nitrat, sind bisher nicht zum Krystallisiren zu bringen gewesen, sie sind weit leichter löslich als die der beiden anderen Modificationen. Das Platindoppelsalz konnte zwar krystallisirt erhalten werden, aber in ganz anderen Formen und zersetzt sich schon bei 200°.

Vor Allem aber unterscheidet sich das Metapilocarpin von seinen Isomeren dadurch, dass es beim Kochen mit Kalilauge schon in nicht alkylirtem Zustande unter Abspaltung von Aminbase ebenso leicht zersetzt wird, wie die alkylirten beiden anderen Modificationen. Aber während beim Erhitzen von alkylirtem Pilocarpin oder Isopilocarpin mit starken Basen beide Stickstoffatome gleichzeitig als Amine abgespalten werden und stickstofffreie Säuren entstehen, über die ich demnächst berichten zu können hoffe, spaltet das Metapilocarpin und ebenso sein alkylirtes Derivat überraschender Weise nur ein Stickstoffatom als Methylamin ab und liefert stickstoffhaltige Säuren.

In freiem Zustande ist das Metapilocarpin nicht wie seine beiden Isomeren $C_{11}H_{16}N_2O_2$ zusammengesetzt, sondern $C_{11}H_{18}N_2O_3 = C_{11}H_{16}N_2O_2 + H_2O$.

Die bei 102° getrocknete Base wurde analysirt:

0.2948 g Sbst.: 0.6292 g CO_2, 0.2056 g H_2O.

$C_{11}H_{18}N_2O_3$. Ber. C 58.41, H 7.96.

Gef. » 58.12, » 7.75.

Chlorhydrat, $C_{11}H_{16}N_2O_2.HCl$.

0.2342 g Sbst : 0.1334 g AgCl.

Ber. Cl 14.5. Gef. Cl 14.1.

Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{16}N_2O_2)_2H_2PtCl_6$.

0.1870 g Sbst.: 10.6 ccm N (17°, 765 mm). — 0.1786 g Sbst.: 0.0414 g Pt.

$C_{22}H_{34}N_4O_4PtCl_6$. Ber. N 6.78, Pt 23.58.

Gef. » 6.62, » 23.18.

Jodmethylat, $C_{11}H_{16}N_2O_2.CH_3J$.

0.267 g Sbst.: 7.7 ccm $^1/_{10}$-*n*. $AgNO_3$.

$C_{12}H_{19}N_2O_2J$. Ber. J 36.3. Gef. J 36.6.

Bromäthylat, $C_{11}H_{16}N_2O_2.C_2H_5Br$.

0.3286 g Sbst.: 0.1992 g AgBr.

$C_{13}H_{21}N_2O_2Br$. Ber. Br 25.23. Gef. Br 25.80.

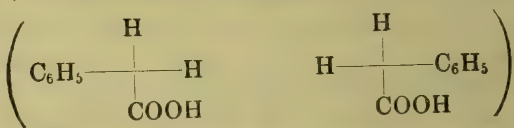
Diese Aenderung des Pilocarpins scheint mir von erheblichem Interesse für das Verständniss des gesammten eigenthümlichen Verhaltens des Pilocarpins zu sein. Ich hoffe, in nicht zu langer Zeit über die Natur dieser Reactionen abschliessende Mittheilung machen zu können.

446. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die Bildung von Liebermann's Isozimmtsäure bei der Trennung der Allozimmtsäure mit Hülfe von Brucin.

(Eingegangen am 10. Juli 1905.)

In meiner zusammen mit Arnold veröffentlichten Abhandlung [1]): »Ueber eine neue Isomerie bei Aethylenderivaten«, habe ich die Vorstellungen mitgetheilt, welche ich mir über die Isomerie der Zimmtsäuren gebildet habe.

Danach stellt die Allozimmtsäure gleichsam eine racemische Modification vor, welche durch das Symbol:



auszudrücken ist, während die von Liebermann [2]) erhaltene natürliche Isozimmtsäure dem einen dieser beiden Componenten entsprechen soll.

Diese Vorstellung wurde gestützt durch das merkwürdige Verhalten des Zimmtaldehyds, welcher mit activem Isodiphenyloxäthylamin zu gleichen Theilen zwei in Löslichkeit und sonstigen Eigenschaften verschiedene Verbindungen der Formel:

$$C_6H_5.CH.OH$$
$$C_6H_5.\dot{C}H.N:CH.CH:CH.C_6H_5$$

ergiebt.

Hiernach sollte, wie dies auch bereits Naar [3]) vermuthet hat, der Zimmtaldehyd mit der Allozimmtsäure in eine Reihe gehören und weiter sollte diese, wie der Zimmtaldehyd mit activen Basen zwei verschiedene Verbindungen ergeben.

In Gemeinschaft mit Hrn. Allen ist es nun gelungen, bei der unvollständigen Oxydation des Zimmtaldehyds Allozimmtsäure nachzuweisen, wenn auch die so zu erhaltenden Mengen sehr gering sind.

Von grösster Wichtigkeit aber ist der in meiner oben genannten Abhandlung bereits in Aussicht gestellte Versuch, die Allozimmtsäure mit Hülfe von Alkaloïden in ihre Componenten zu trennen.

Wir brachten zu dem Zweck molekulare Mengen Brucin und Allozimmtsäure in absolutem Alkohol zusammen und erwärmten gelinde bis zur Lösung. Bei bestimmter Concentration scheidet sich aus

---

[1]) Ann. d. Chem. 337, 329 und ff. [1904].
[2]) Diese Berichte 23, 1, 141 [1890]. [3]) Diese Berichte 24, 244 [1891].

der ausserordentlich klebrigen Lösung ein schön krystallisirtes Brucinsalz vom Schmp. 151° ab.

Wenn man vorsichtig einengt, gelingt es, die Hälfte des Gewichts der angewandten Substanzen in krystallinischer Form abzuscheiden. Die stark klebrige Mutterlauge wird dann im Vacuum verdunstet und hinterlässt zunächst einen dicken Syrup, der jedoch schliesslich, wenn auch nicht krystallinisch, fest wird. Dieser Theil schmilzt unscharf bei 110—120°.

Beide Salze, welche in ihrer Löslichkeit sehr verschieden sind, wurden analysirt und gaben die für die Formel: $C_9H_8O_2$, $C_{23}H_{26}N_2O_4$ berechneten Werthe.

Zunächst haben wir nun das krystallisirte Salz, nach öfterer Krystallisation aus Alkohol, zerlegt.

Man übergiesst es mit verdünnter Schwefelsäure und äthert sogleich die frei gemachte Säure aus. Der Aether hinterlässt, abweichend von dem Verhalten ätherischer Allozimmtsäurelösungen, ein Oel. Da dieses nicht fest wurde, so wurde es in niedrigsiedendem Petroläther aufgenommen. Die getrocknete Petrolätherlösung hinterliess zuerst in Folge zu rascher Verdunstung ganz merkwürdige Krystallaggregate, die sich zur krystallographischer Messung nicht eigneten. Sie wurden daher nochmals in Petroläther, in welchem sie sehr viel leichter löslich sind als die Krystalle von Allozimmtsäure, gelöst und die Lösung sehr vorsichtig verdunsten gelassen.

Es wurden so sehr schöne messbare Krystalle erhalten, welche einen vollständig anderen Habitus zeigten, wie die Krystalle der Allozimmtsäure oder der Erlenmeyer'schen Isozimmtsäure, und welche bei 58—59° schmelzen. (Liebermann's Isozimmtsäure schmilzt bei 57°).

Wir übergaben sie nebst allen von Fock an der Iso- und Allo-Zimmtsäure Liebermann's ausgeführten Krystallmessungen Hrn. Dr. Söllner am hiesigen mineralogischen Institut zur krystallographischen Untersuchung.

Hr. Söllner theilt uns darüber Folgendes gütigst mit.

Isozimmtsäure, gemessen von I. Soellner.

Krystallsystem: Monoklin.

$a:b:c = 0.5555:1:0.4053;\ \beta = 70^0\,8'$.

Beobachtete Formen: $b = \{010\} \infty P \infty$, $m = \{110\} \infty P$, $n = \{120\} \infty P 2$, $p = \{111\} - P$.

Winkel	Gemessen	Berechnet
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$	$= 55^0\,10'$* . . .	—
$m:p = (110):(111)$	$= 40^0\,18'$* . . .	—
$p:p = (111):(1\bar{1}1)$	$= 29^0\,58'$* . . .	—
$m:n = (110):(120)$	$= 19^0\ 1'$ . . .	$18^0\,40'$.

Die farblosen, meist gut ausgebildeten Kryställchen sind säulig nach der c-Axe, zuweilen dicktaflig nach dem Klinopinakoïd entwickelt. Unter den Flächen der Prismenzone sind die beiden Klinopinakoïdflächen am grössten, die Prismenflächen selbst nur schmal ausgebildet. Ebenfalls schmal sind die Flächen von — P. Aber alle diese Flächen sind glatt und eben, sodass sie genügend gute Messungen ermöglichen. Ausser diesen Formen treten an den Krystallen in der Regel noch zwei verhältnissmässig gross entwickelte Flächen einer wahrscheinlich abgeleiteten positiven Pyramide (positiv nach der Naumann'schen Bezeichnung) auf. Die beiden Flächen liegen, vom Beschauer aus gesehen, nur rechts von der Symmetrie-Ebene, links fehlen sie, sodass es nicht unmöglich erscheint, dass die Krystalle in die sphenoïdische Klasse (monoklin-hemimorphe Klasse) des monoklinen Systems gehören. Das Zeichen der beiden Flächen konnte nicht bestimmt werden, da die Flächen sehr stark gewölbt sind. Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Auf ∞ P ∞ beträgt die Auslöschungsschiefe gegen die c-Axe im spitzen Winkel β circa 21°. Die Lage der Ebene der optischen Axen konnte nicht bestimmt werden. Die Krystalle entsprechen in ihrer Ausbildung vollständig denen der früher von Fock (diese Berichte 23, 146 [1890]) unvollständig beschriebenen Isozimmtsäure. In der Prismenzone sind genau die gleichen Formen und mit denselben Winkeln wie dort entwickelt. Ebenso tritt an den beiden Enden die vordere Hemipyramide nur hier mit gut messbaren Flächen auf. Die dadurch ermöglichte Vervollständigung der krystallographischen Elemente der Isozimmtsäure lässt keinen Zweifel mehr bestehen an der Selbstständigkeit der Isozimmtsäure gegenüber der Allozimmtsäure. Die von Fock und Liebermann ausgesprochene Möglichkeit (diese Berichte 27, II, 2050 [1894]) der Identität der Isozimmtsäure mit der Allozimmtsäure auf Grund einer zufälligen annähernd einfachen Beziehung der beiden Prismen der Isozimmtsäure zu der Länge der Axe a bei der Allozimmtsäure ist damit wohl hinfällig.

Dass beim Axenverhältniss der Isozimmtsäure

$$a : b : c = 0.5555 : 1 : 0.4053$$

die Axe a ungefähr gleich $^1/_3$ der Axe a bei der Allozimmtsäure und ebenso die Axe c ungefähr gleich $^2/_5$ der Länge der Axe c bei der Allozimmtsäure ($a : b : c = 1.5972 : 1 : 1.0300$) ist, ist kein Beweis für eine Identität der beiden Substanzen. Dagegen spricht vor allen Dingen der völlig abweichende Werth von $\beta = 70^0 8'$ anstatt $88^0 38^1/_2'$ bei der Allozimmtsäure. Ferner ist zu berücksichtigen, dass von den bei Isozimmtsäure auftretenden Formen keine einzige mit den gleichen Winkeln bei der Allozimmtsäure beobachtet wurde. Schon der Gesammthabitus der Krystalle ist ein ganz anderer. Bei der Allozimmtsäure treten im allgemeinen wesentlich Flächen aus der Orthodomenzone, ∞ P ∞ . 0 P . — P ∞ . + P ∞ . + 4P ∞ auf, während bei den hier untersuchten Isozimmtsäurekrystallen Flächen aus dieser Zone vollständig fehlen. Dagegen ist bei den Isozimmtsäurekrystallen regelmässig und vorwaltend ∞ P ∞ entwickelt, das umgekehrt bei der Allozimmtsäure nicht beobachtet wurde.

Hieraus ergiebt sich mit voller Bestimmtheit, dass die Liebermann'sche Isozimmtsäure wirklich existirt und dass

sie, so wie ich vermuthet habe, eine Componente der Allozimmtsäure vorstellt.

So wie in der Natur Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen fast immer in einer der beiden optisch-activen Componenten vorkommen, so ist es auf Grund der ersten Beobachtungen von Liebermann sehr wahrscheinlich, dass die Cocablätter nicht die Allozimmtsäure als solche, sondern deren eine Componente enthalten.

In Uebereinstimmung mit Liebermann fanden wir, dass auch die Krystalle dieser isomeren Zimmtsäure, besonders am Lichte, sehr rasch porzellanartig werden.

Mit diesen Feststellungen ist gleichzeitig der Beweis erbracht, dass unter besonders günstigen Umständen Aethylenderivate nicht nur in geometrisch isomeren, sondern auch in räumlich isomeren Modificationen existiren können.

Auch für die Anschauungen über Doppelbindung dürften diese Beobachtungen von besonderer Wichtigkeit sein.

Ueber das Verhalten des zweiten aus der Allozimmtsäure gewonnenen Brucinsalzes werde ich sobald wie möglich berichten. Heute sei noch erwähnt, dass die Zimmtsäure nach Versuchen von Bade nur ein Brucinsalz giebt.

Ferner haben wir die Beobachtung gemacht, dass die Allozimmtsäure nicht nur durch alkoholische Bromzinklösung in die Erlenmeyer'sche Isozimmtsäure übergeht, sondern auch dann, wenn man die wässrige, schwefelsaure Lösung der Allosäure längere Zeit stehen lässt.

Strassburg i. Els. Chem. Institut von Erlenmeyer & Kreutz.

---

447. Walter Peters:
Zur Kenntniss des Trimethylen-Trisulfons und -Disulfonsulfids.

(Eingegangen am 12. Juli 1905.)

Die vorliegende kleine Untersuchung bezweckte, festzustellen, ob etwa die beiden von Camps[1]) zuerst dargestellten Verbindungen, Trimethylentrisulfon und Trimethylendisulfonsulfid, als Pseudosäuren anzusprechen sind; d. h. ob ihre Natriumsalze auf die Formeln:

$$O(OH)S\Big<\begin{matrix} CH:SO(OH) \\ CH.SO(OH) \end{matrix}\Big>CH \quad \text{und} \quad S\Big<\begin{matrix} CH:SO(OH) \\ CH_2.SO(OH) \end{matrix}\Big>CH$$

[1]) Diese Berichte 25, 231 [1892].

zu beziehen sind, während den freien Sulfonen, was auch Camps befürwortet, die Formeln

$$SO_2\!<\!\begin{matrix}CH_2.SO_2\\ CH_2.SO_2\end{matrix}\!>\!CH_2 \quad \text{und} \quad S\!<\!\begin{matrix}CH_2.SO_2\\ CH_2.SO_2\end{matrix}\!>\!CH_2$$

zukommen.

Die von Hrn. Professor Hantzsch, dessen gütigem Hinweise ich obiges Thema verdanke, zuerst angewandte Methode, durch Vergleich der thatsächlich gefundenen Hydrolyse des Natriumsalzes mit der aus der experimentell bestimmten Dissociationsconstante der Wasserstoffverbindung berechneten die letztere als Pseudosäure zu charakterisiren, konnte ich nicht zur Entscheidung dieser Frage benutzen, da beide Sulfone in kaltem Wasser unlöslich sind.

Daher musste ich mich mit dem Nachweise begnügen, dass das Natriumsalz des Trimethylentrisulfons sehr weitgehende Hydrolyse aufweist, deren Umfang ich durch eine Titration annähernd feststellen konnte. Zu diesem Ende wurden 0.5233 g des Sulfons in kalter $^1/_{10}$-normaler Natronlauge gelöst; klare Lösung trat erst in 25 ccm derselben ein, trotzdem die Berechnung nur 22.4 ccm = 1 Mol. Natronlauge verlangte. Bei der Rücktitration trat neutrale Reaction erst nach Zugabe von 22 ccm, saure gar erst nach Hinzufliessen von 26 ccm $^1/_{10}$-n-Salzsäure ein. Die Hydrolyse des Natriumsalzes ist also eine fast vollständige, woraus man auf eine sehr geringe Acidität der beiden Sulfone schliessen kann.

Im Anschluss hieran gelangte ich auch zur Auffindung eines Irrthums in der Camps'schen Arbeit. Derselbe giebt nämlich für das Dibromid und das Hexabromid des Disulfons folgende Formeln an[1]:

$$S\!<\!\begin{matrix}CBr_2.SO_2\\ CH_2.SO_2\end{matrix}\!>\!CH_2 \quad \text{und} \quad S\!<\!\begin{matrix}CBr_2.SO_2\\ CBr_2.SO_2\end{matrix}\!>\!CBr_2.$$

Damit steht aber die vom Autor übersehene Thatsache im Widerspruch, dass im Dibromid beide und im Hexabromid zwei Bromatome eine schwächere Bindung besitzen als die übrigen, also nur sich an das zweiwerthige Schwefelatom addirt haben und nicht an Stelle von Wasserstoff getreten sein können, gemäss den Formeln:

$$Br_2S\!<\!\begin{matrix}CH_2.SO_2\\ CH_2.SO_2\end{matrix}\!>\!CH_2 \quad \text{und} \quad Br_2S\!<\!\begin{matrix}CBr_2.SO_2\\ CH_2.SO_2\end{matrix}\!>\!CBr_2.$$

Die schwächere Bindung zweier Bromatome im Molekül erhellt daraus, dass eine wässrige Lösung des Bromids 1. mit Ammoniak

---

[1]) Diese Berichte 25, 256 [1892].

versetzt sich allmählich braun färbt und im Falle des Dibromids über Nacht Disulfon auskrystallisiren lässt, 2. nach Zusatz von Silbernitrat Bromsilber abscheidet, 3. nach Zugabe von Natronlauge rothgelbe Färbung zeigt, welche wohl von Bildung unterbromiger Säure herrührt und welche Salpetersäure wieder zum Verschwinden bringt, 4. aus Jodkalium beim Kochen alles Jod quantitativ abscheidet, sodass ich auf diese Reaction folgende Titrationen gründen konnte:

I. 0.2915 g Dibromid wurden in einer wässrigen Lösung von 1 g Jodkalium gekocht, abgekühlt und mit $^1/_{10}$-n-Natriumthiosulfat titrirt. Gef. 16.0 ccm, ber. 16.2 ccm.

II. 0.1860 g Hexabromid: Gef. 5.3 ccm, ber. 5.5 ccm.

Hingegen war das zu diesem Vergleiche hergestellte Hexabromid des Trisulfons gegen alle oben genannten Reagentien völlig indifferent.

Leipzig, I. chemisches Laboratorium der Universität.

---

448. Walter Peters: Ueber das Verhalten aromatischer Sulfinsäuren gegen Mercurisalze.

(Eingegangen am 12. Juli 1905.)

Die vorliegende Arbeit wurde mit der Absicht begonnen, von Sulfinsäuren zwei structurisomere Salze darzustellen, die sich durch die verschiedene Bindung des Metalles unterscheiden würden:

$$R.\overset{IV}{S}{\lessgtr}^{O}_{OMe} \text{ und } R.\overset{VI}{S}{\lessgtr}^{O}_{O}{}_{Me} .$$

Im Hinblick auf die Untersuchung von Hantzsch[1]), dem es gelang, zwei structurisomere Quecksilbersalze der Cyanursäure zu erhalten, wurde die Reaction zwischen *p*-Toluolsulfinsäure und Quecksilbersalzen bei verschiedener Temperatur genauer untersucht. Denn schon Robert Otto[2]) war es geglückt, bei genannter Säure Esterisomerie nachzuweisen. Meine Arbeit schlug jedoch wider Erwarten eine hiervon ganz abweichende Richtung ein.

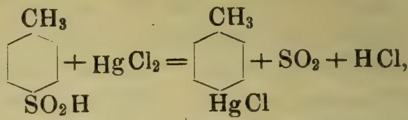
Es gelang mir zwar, durch in der Kälte vollzogene Reaction zwischen der *p*-Toluolsulfinsäure und Sublimat oder Mercuriacetat das Sauerstoffsalz $C_7H_7.\overset{IV}{S}O.Ohg$ darzustellen; in der Siedehitze bildete sich jedoch als Hauptprodukt nicht das Schwefelsalz $C_7H_7.\overset{VI}{S}O^2.hg$,

---

[1]) Diese Berichte 35, 2717 [1902].

[2]) Diese Berichte 13, 1272 [1880]; 18, 2500 [1885].

sondern, unter Eintritt des Quecksilberatomes in den Benzolkern, Quecksilbertoluychlorid, gemäss folgender Gleichung:



das schon früher nacn zwei anderen Methoden dargestellt worden ist[1]). Der auf den ersten Blick überraschende Reactionsverlauf erklärt sich dadurch, dass die Säure zunächst das Mercurichlorid zu Mercurochlorid reducirt, und nach Bildung von Chlorwasserstoff und Freiwerden von schwefliger Säure der Toluylrest mit dem Calomel sich verbindet.

Darauf liess ich unter denselben Bedingungen Mercuri-Nitrat und -Acetat auf *p*-Toluolsulfinsäure einwirken, die Reduction ging aber hierbei weiter bis zur Abscheidung alles Quecksilbers in elementarem Zustande. Auch dies Ergebnis ist angesichts der Thatsache einleuchtend, dass die Bindung zwischen Quecksilber und Chlor stärker ist als jene zwischen dem erwähnten Metall und dem Salpetersäure- oder Essigsäure-Rest.

Zur Controlle liess ich noch Benzolsulfinsäure mit Sublimat in der Hitze reagiren und gelangte so zu Quecksilberphenylchlorid, das schon früher auf vier verschiedenen Wegen erhalten worden war[2]).

Schliesslich nahm ich meine Versuche, structurverschiedene Salze der *p*-Toluolsulfinsäure aufzufinden, nochmals auf und liess Silbernitrat und Säure in wässrigen Lösungen auf einander einwirken. In der Kälte wie in der Wärme entstand dasselbe weisse, bei Belichtung hellviolett werdende Salz, das aus heissem Wasser in atlasglänzenden Blättern sich ausschied. Durch sein Verhalten gegen Natronlauge (Braunfärbung in Folge Bildung von Silberoxyd) gab es sich als Sauerstoffsalz zu erkennen.

Paratoluolsulfinsaures Quecksilber.

3 g Säure wurden in verdünntem Alkohol, 3.2 g Quecksilberacetat in Wasser gelöst. Nach dem Zusammengiessen der beiden auf 0° abgekühlten Lösungen fiel sofort ein dicker Niederschlag aus, der abgesaugt, bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde. Der so gewonnene Körper zeigte alle Reactionen, die auf Bindung des Quecksilbers an Sauerstoff hindeuten. Er wurde beim Uebergiessen mit Natronlauge gelb, von

[1]) Diese Berichte 15, 185 [1882]; Journ. f. prakt. Chem. 2, 1185.

[2]) Diese Berichte 15, 182 [1882]; „ 30, 57 [1897]; Ann. d. Chem. 154, 113, 181, 291.

Schwefelwasserstoff geschwärzt, von sehr verdünnter Jodkaliumlösung rotgefärbt. Das Salz war nur in Pyridin schon in der Kälte, in Eisessig und Salpetersäure erst beim Kochen löslich; aus der Lösung in Pyridin schied es sich beim Versetzen mit Wasser amorph ab, so dass es nicht umkrystallisirt werden konnte. Daher auch die wenig stimmenden Analysenresultate:

0.1995 g Sbst.: 0.1625 g $BaSO_4$. — 0.2458 g Sbst.: 0.1176 g HgS. — 0.2951 g Sbst.: 0.1375 g HgS.

$C_{14}H_{14}S_2O_4Hg$. Ber. S 12.55, Hg 39.22.
Gef. » 11.19 » 41.07, 40.66.

Das zu hohe Resultat der Quecksilber- und das zu niedrige der Schwefel-Bestimmung sind wohl dem Umstande zuzuschreiben, dass die Sulfinsäure gegenüber dem Mercuriacetat ihre reducirende Wirkung geltend gemacht hat. Ich modificirte die Darstellungsweise in jeder Beziehung, neutralisirte die Sulfinsäure vor Zusatz der Quecksilberverbindung mit Natron- oder Kali-Lauge, verwendete statt des Mercuriacetats Sublimat, liess die Reaction bei Zimmertemperatur sich vollziehen, eine alkoholische Lösung der Säure über Quecksilberoxyd stehen, bis die rothen Körnchen alle weiss geworden waren: stets gelangte ich zu demselben Endprodukte.

Quecksilbertoluylchlorid.

Um das erwartete Schwefelsalz zu erlangen, schlug ich folgenden Weg ein:

8,5 g (1 Mol.) *p*-Toluolsulfinsäure wurden in verdünntem Alkohol, 7.4 g (1/2 Mol.) Sublimat in Wasser gelöst. Beide Lösungen wurden zur Vermeidung von Reduction nur bis zum beginnenden Kochen erhitzt und darauf sofort zusammengegossen. Ein dicker weisser Niederschlag fiel aus, während gleichzeitig sich ein deutlicher Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar machte. Die Fällung wurde nach dem Erkalten abgesaugt, ausgewaschen und im Vacuum getrocknet, sie löste sich schon bei Zimmertempetatur in Pyridin unter Ausscheidung von Quecksilber.

Daher löste ich das gesammte Reactionsprodukt in Pyridin, um es von der beigemengten kleinen Menge Quecksilber zu befreien, fällte mit Wasser wieder aus und trennte durch Auswaschen mit Aether von der beträchtlichen Quantität unveränderter Sulfinsäure.

Der Rückstand von 0.5 g erwies sich nach Bestandteilen (Chlor, Quecksilber, aber kein Schwefel), Schmp. (232°), Löslichkeitsverhältnissen und Reactionen als Quecksilbertoluylchlorid. Der aus Alkohol umkrystallisirte und so in weissen seidenglänzenden Blättchen erhaltene Körper lieferte dementsprechende Verbrennungsresultate:

0.2202 g Subst.: 0.1751 g CO_2; 0.0482 g H_2O,

C_7H_7HgCl. Ber. C 25.73, H 2.14.
Gef. » 25.69, » 2.43.

Schliesslich gelang es mir noch, die Ausbeute an Mercuritoluylchlorid stark zu vermehren, indem ich auf 1 Mol. Sulfinsäure 1 (früher $^1/_2$) Mol. Sublimat anwandte und nach dem Zusammengiessen beider Lösungen noch ungefähr eine Stunde kochte, bis keine schweflige Säure mehr entwich.

Wenn man die Reaction zwischen Sulfinsäure und Sublimat bei Zimmertemperatur sich vollziehen lässt, so bildet sich neben dem Quecksilbersalz auch schon grossenteils die jetzt besprochene Verbindung, wie eine Chlorbestimmung, die ich in dem so dargestellten Rohproducte vornahm, erwies.

Quecksilberphenylchlorid.

Dieser Körper wurde auf ähnliche Weise wie der vorige dargestellt.

3 g (1 Mol.) Benzolsulfinsäure wurden in verdünntem Alkohol, 6 g (mehr als 1 Mol.) Sublimat in Wasser gelöst und die kochenden Lösungen zusammengegossen. Ein weisser Niederschlag fiel unter Entwicklung von schwefliger Säure aus, bis zu deren völligem Entweichen weitergekocht wurde. Die Fällung wurde abgesaugt, mittelst Lösens in Pyridin von Quecksilber befreit, abermals gefällt und mit Alkohol und zuletzt mit Aether ausgewaschen, in welchen sie restlos in Lösung ging (Unterschied vom Mercuritoluylchlorid).

Die concentrirte ätherische Lösung schied nach dem Erkalten einen Körper ab, der nach Krystallgestalt, Schmp. (250°) und Löslichkeitsverhältnissen als Mercuriphenylchlorid identificirt werden konnte:

0.224 g Subst.: 0.1656 g HgS.

C_6H_5HgCl. Ber. Hg 64.00. Gef. Hg 63.73.

Hrn. Professor Hantzsch spreche ich auch an dieser Stelle für die Bereitwilligkeit, mit der er mir vorstehendes und das vorhergehende Thema überliess, sowie für die mancherlei wertvollen Rathschläge, die er mir während der Bearbeitung derselben erteilte, meinen innigsten Dank aus.

Leipzig, I. Chemisches Laboratorium der Universität.

449. R. Abegg und H. Pick: Ueber Löslichkeitsbeeinflussung des Silbernitrits durch Silbernitrat.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 13. Juli 1905.)

Ueber den Gegenstand obigen Titels veröffentlichen soeben Naumann und Rücker[1]) einige Versuche, auf Grund deren sie zu dem Schlusse kommen, dass die theoretischen Grundlagen dieser Verhältnisse, nämlich die Theorie der elektrolytischen Dissociation und das Massenwirkungsgesetz, nichts besseres vermöchten als ein annehmbares, übersichtliches Bild zu liefern, nicht aber die beobachteten Grössenbeziehungen exact darzustellen.

Nach diesen Theorien müsste bei allen untersuchten Lösungen das Löslichkeitsproduct $Ag^{\cdot}.NO_2'$ des Silbernitrits:

$$(C_A' + C_A'')\,C_A' = C_S^2 \;{}^{2})$$

constant bleiben.

Bei Benutzung dieser Gleichung wurde jedoch von Naumann und Rücker vorausgesetzt, dass man, da es sich um ein sehr schwer lösliches Salz handelt, dies als vollständig in seine Ionen dissociirt ansehen kann. Dies trifft für schwerlösliche Salze aber keineswegs immer zu. Während die starken Neutralsalze oft schon bei einer Concentration von 0.1 Mol pro Liter ziemlich vollständig dissociirt sind, fehlt es auch nicht an Salzen, die bei Sättigungsconcentrationen von nur 0.0001 noch so gut wie garkeine Ionen bilden, so beispielsweise HgJ_2[3]).

Anlässlich einer Untersuchung über die Nitrite, die ausführlich an anderer Stelle veröffentlicht werden soll, hatten wir auch die Löslichkeit des Silbernitrits bei 25° zu ermitteln. Um festzustellen, ob das Salz in Sättigungsconcentration praktisch völlig dissociirt sei, bestimmten wir ebenfalls seine Löslichkeitsänderung durch Silbernitratzusatz und fanden, ebenso rechnend wie Naumann und Rücker, denselben scheinbar mangelhaften Anschluss an die Theorie.

Durch Potentialmessung einer Silberelektrode in Berührung mit einer Silbernitratlösung von bekanntem Silberionengehalt (0.0244-*n.* $AgNO_3$ = 0.0224 $Ag^{\cdot}$-Ionen-*n.*) gegen eine zweite Silberelektrode in Berührung mit gesättigter (25°) Silbernitritlösung wurde die Silberionenconcentration $Ag_x^{\cdot}$ der Letzteren gemäss der Nernst'schen Formel ermittelt.

---

[1]) Diese Berichte 38, 2292 (Heft 10) [1905].

[2]) Bezügl. der Bezeichnung vergl. l. c.

[3]) s. Sherrill, Zeitschr. für physikal. Chem. 43, 705 [1903].

Es war die EMK (25°)

$$0.0110 \text{ Volt} = 0.059 \log \frac{0.0224}{Ag_x^{\cdot}},$$

woraus als $Ag^{\cdot}$-($= NO_2'$-)Ionengehalt der gesättigten (0.0265-*n.*) $AgNO_2$-Lösung

$$Ag_x^{\cdot} = 0.0146 \text{ Mol/l}$$

folgt.

Darnach ergiebt sich ihr Dissociationsgrad zu

$$x = \frac{0.0146}{0.0265} = 0.55,$$

d. h. die gesättigte Nitritlösung ist nur wenig mehr als zur Hälfte dissociirt. Dieses Resultat liess sich auch annähernd schon aus den Leitfähigkeitsmessungen von Niementowski und Roszkowski[1]) entnehmen. Die gesättigte Silbernitritlösung enthält also im Liter $0.45 \cdot 0.0265 = 0.0119$ undissociirte Mole $AgNO_2$. Diese befinden sich in allen gesättigten Lösungen, auch denen mit gleichionigem Zusatz. Somit müssen wir sie von den gefundenen Nitritmengen in Abzug bringen und können erst den Rest als die vom $AgNO_2$ herrührenden $Ag^{\cdot}$- resp. NO_2'-Ionen zur Bildung des Löslichkeitsproductes mit den $Ag^{\cdot}$-Ionen des $AgNO_3$-Zusatzes[2]) in Rechnung setzen.

Auf dieser nothwendigen Grundlage berechnet, zeigt die folgende Tabelle eine recht befriedigende Constanz des Löslichkeitsproductes, das sich für die $AgNO_3$-freie, gesättigte Lösung zu

$$L = (Ag^{\cdot}) . (NO_2') = (Ag^{\cdot})^2 = 0.0146^2 = 2.1 . 10^{-4}$$

ergiebt.

	1	2	3	4	5
	Silberconcentration durch Titration bestimmt	Nitritconcentration durch Titration bestimmt	$AgNO_3$ als Differenz	Silber × Nitrit	$L = Ag^{\cdot} . NO_2'$
1	0.0363	0.0209	0.0154	$7.6 . 10^{-4}$	$2.1 . 10^{-4}$
2	0.0510	0.0174	0.0336	$8.7 . 10^{-4}$	$2.0 . 10^{-4}$
3	0.0735	0.0156	0.0579	$11.5 . 10^{-4}$	$2.1 . 10^{-4}$

Die 4. Spalte der Tabelle enthält das Product aus der Gesammt-Silberconcentration in die Gesammt-Nitritconcentration und zeigt naturgemäss keine Constanz. Die Werthe L in Spalte 5 stimmen dagegen

---

[1]) Zeitschr. für physikal. Chem. 22, 140.

[2]) Die Dissociation des Silbernitrats wurde als unbeeinflusst durch das Silbernitrit angesehen, da der starke Elektrolyt $AgNO_3$ wohl kaum durch geringe Mengen des schwächeren Silbernitrits beeinflusst wird. Vergl. z. B. Abegg, Theorie der elektrolytischen Dissociation, S. 46, Stuttgart 1903.

unter sich wie mit dem Werth in der reinen $Ag\text{-}NO_2$-Lösung bestens überein.

Der Dissociationsgrad der bei 18° gesättigten Lösung ist uns nicht bekannt; doch dürfte er vermuthlich etwas über 0.55 liegen, da die Sättigungsconcentration bei 18° um ca. 30 pCt. kleiner ist als die bei 25°.

Der sonach ganz wahrscheinliche Werth $\alpha = 0.64$ für den Dissociationsgrad (wonach in der bei 18° gesättigten Lösung die undissociirte Menge $0.36 . 0.0207 = 0.0075$ Mol $AgNO_2$/Liter vorhanden ist) ergiebt mit den Zahlen von Naumann und Rücker einen ebenfalls völlig befriedigenden Anschluss an die als unzureichend bezeichnete Theorie. Dies zeigt die folgende Tabelle (deren zwei erste Spalten die Zahlen von Naumann und Rücker enthalten) mit der Constanz des wie oben berechneten Löslichkeitsproductes L.

Zugesetztes Silbernitrat in Molen zu einem Liter Lösung	Gelöstes Silbernitrit	$L = Ag . NO_2'$
0	0.0207	$1.8 . 10^{-4}$
0.0026	0.0198	$1.8 . 10^{-4}$
0.0052	0.0190	$1.9 . 10^{-4}$
0.0103	0.0169	$1.9 . 10^{-4}$
0.0207	0.0144	$1.9 . 10^{-4}$
0.0413	0.0117	$1.9 . 10^{-4}$
0.0827	0.0096	$1.8 . 10^{-4}$

Die Rechnung wurde nur annäherungsweise geführt. Die Silbernitratdissociation wurde als vollständig angesehen, was in der That nicht ganz zutrifft. Das anfängliche Ansteigen der Constanten würde durch Berücksichtigung der abnehmenden $AgNO_3$-Dissociation noch vermindert werden.

Die Versuche von Naumann und Rücker sind zwar mit überaus grosser Genauigkeit ausgeführt, doch glauben wir nicht, dass sich die Zuverlässigkeit ihrer Resultate auf die vierte und fünfte Decimale erstreckt, da das Silbernitrit selbst bei gewöhnlicher Temperatur schon eine schwache Tendenz hat, sich zu zersetzen und zum Theil Nitrat bildet, eine Reaction, die sich bei ca. 40° schon in bedeutendem Umfange vollzieht.

Jedenfalls zeigen die obigen Rechnungen, dass die Löslichkeitsverhältnisse des Silbernitrits in einfacher und ganz exacter Weise durch die Nernst'sche Theorie dargestellt werden, und dass ihre scheinbare Unzulänglichkeit nur die Schuld der über die Dissociation des Silbernitrits von Naumann und Rücker gemachten Annahme ist. Dasselbe dürfte wohl vom Falle des Silberacetats gelten, dessen Verhalten gegenüber Natriumacetat mit der Annahme einer Dissociation

von etwa 80 pCt. bei Sättigungsconcentration sich ebenfalls der Theorie gut anschliessen würde.

Auf die interessanten Betrachtungen, die sich an die Dissociationsverhältnisse der erwähnten Silbersalze anknüpfen lassen, die, wie ersichtlich, entgegen der üblichen Annahme trotz gleichen Formeltypus, recht verschieden ionisirt sind, soll hier nicht näher eingegangen werden.

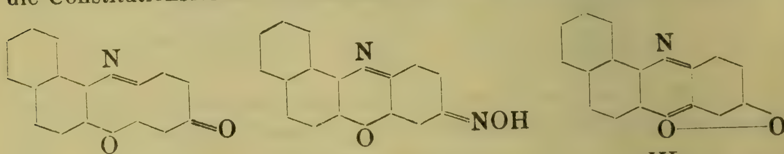
12. Juli 1905.

---

450. F. Kehrmann und H. de Gottrau: Ueber die Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Naphtophenazoxon.

(Eingeg. am 1. Juli 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

O. Fischer und E. Hepp[1]) haben vor einigen Jahren mitgetheilt, dass dasjenige Naphto-phenazoxon, welches sie durch Condensation von Nitrosophenol mit β-Naphtol erhalten hatten und welchem sie die Constitutionsformel I zuschreiben, durch Einwirkung von Hydroxyl-



I. II. III.

aminchlorhydrat in alkoholischer Lösung in normaler Weise in ein Oxim der Formel II verwandelt werde.

Uns schien diese Angabe revisionsbedürftig, da nach der Theorie des Einen von uns das Naphtophenazoxon der Formel III entsprechend constituirt ist, also ein betaïnartiges Anhydrid von analoger Constitution, wie die Aposafranone darstellt und nach unserer Erfahrung derartige Körper durch Hydroxylamin weder in saurer, noch in alkalischer Lösung in Oxime verwandelt werden[2]).

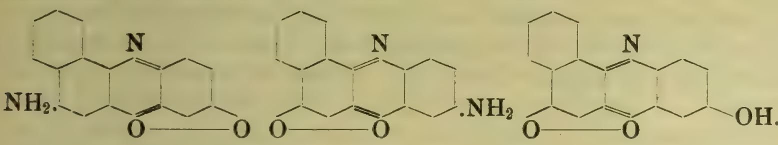
Wir haben daher die Arbeit der genannten Forscher nachgeprüft und ihre Angaben über Zusammensetzung und Eigenschaften des vermeintlichen Oxims bestätigt gefunden. Der Körper ist jedoch kein Oxim, sondern ein damit isomeres Amino-naphtophenazoxon der For-

---

[1]) Diese Berichte 36, 1807 [1903].

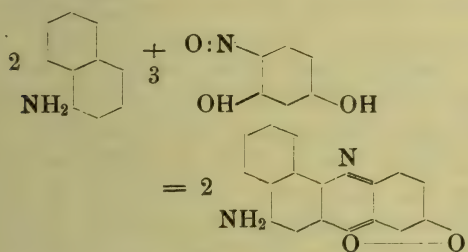
[2]) Wir werden die betreffenden Versuche demnächst ausführlich mittheilen.

mel IV. Er ist das noch fehlende der beiden Naphtopheno-resorufamine; das andere (Formel V) ist vor mehreren Jahren beschrieben worden[1]).



IV. V. VI.

Den Beweis für die Richtigkeit unserer Auffassung haben wir leicht durch Synthese des Körpers aus α-Naphtylamin und Nitrosoresorcin führen können. Der so dargestellte Farbstoff stimmte in allen Eigenschaften mit dem vermeintlichen Oxim des Naphtophenazoxons überein.



+ Amidoresorcin + 3 H_2O.

Die interessante Wirkungsweise des Hydroxylamins auf Naphtophenazoxon ist also der Beobachtung der genannten Forscher entgangen. Dasselbe wirkt nicht oximirend, sondern amidirend, indem das labile Wasserstoffatom, welches im Naphtalinkern in Para-Stellung zum Azoxinstickstoff steht, unter Wasserbildung durch die Amidogruppe ersetzt wird, analog der von Graebe[2]) vor einigen Jahren zum ersten Mal beobachteten Bildung von Anilin aus Benzol, Hydroxylamin und Aluminiumchlorid.

Ferner ist der von Fischer und Hepp als Nebenproduct ihres vermeintlichen Oxims beobachtete Oxykörper nichts anderes, als das Naphtoresorufin (der Formel VI), welches von den genannten Forschern S. 1810 beschrieben ist.

Experimenteller Theil.

9 g Nitrosoresorcin, 6.3 g α-Naphtylamin wurden zusammen in 200 ccm Alkohol kalt gelöst, 7.5 ccm concentrirte Salzsäure hinzugefügt und unter zeitweiligem Umschütteln 48 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Die Lösung färbt sich bald gelblich roth und beginnt gelbroth zu

[1]) Kehrmann und Gauhe, diese Berichte 30, 2135 [1897].
[2]) Diese Berichte 34, 1778 [1901].

fluoresciren. Nach der angegebenen Zeit wurde die Ausscheidung abgesaugt, mit salzsäurehaltigem Alkohol etwas gewaschen, und mit Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure wiederholt ausgekocht. Hierbei geht der Farbstoff als Chlorid in Lösung, während ziemliche Mengen wasserunlöslicher Nebenproducte zurückbleiben. Die vereinigten Filtrate wurden heiss mit Ammoniak gefällt, der abgesaugte und mit Wasser gewaschene Niederschlag in 150 ccm Alkohol und etwas Salzsäure heiss gelöst, filtrirt und die prachtvoll eosinrothe Lösung mit frisch destillirtem Ammoniak gefällt. Die alsbald als metallgrüner, aus kleinen Nädelchen bestehender Krystallbrei ausgeschiedene Base wurde nach dem Absaugen nochmals in gleicher Weise aus schwach saurer, alkoholischer Lösung mit Ammoniak abgeschieden und zur Analyse bei 130° getrocknet.

$C_{16}H_{10}N_2O_2$. Ber. C 73.27, H 3.82.
Gef. » 72.91, » 4.12.

Der Vergleich dieses Productes mit einem nach Fischer und Hepp aus Naphtophenoxazon mit Hydroxylaminchlorhydrat dargestellten Präparat des vermeintlichen Oxims ergab vollständige Identität beider Körper. Beide lösen sich in englischer Schwefelsäure blauviolett mit rother Fluorescenz. Auf Zusatz von wenig Wasser werden beide Lösungen fuchsinroth, durch viel Wasser orangeroth, indem die Sulfate bei genügender Concentration in kleinen, ebenso gefärbten Nädelchen krystallisiren. Die gelblich eosinrothen, sauren alkoholischen Lösungen fluoresciren leuchtend hellroth. Auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak werden sie dunkelblau mit carminrother Fluorescenz.

Interessant ist, dass sich diese Farbreactionen bei dem früher beschriebenen Isomeren umkehren, da dessen blauviolette, zinnoberroth fluorescirende, schwach saure, alkoholische Lösung auf Zusatz von Ammoniak eosinroth mit feurig rother Fluorescenz erscheint.

Wir beabsichtigen die Darstellung von Oxazin-Farbstoffen auf Nitrosoresorcin und Nitrosoorcin einerseits und die alkylirten resp. alphylirten Derivate des α-Naphtylamins andererseits auszudehnen. So sollte aus Nitrosoresorcin und Phenyl-α-naphtylamin dasselbe Product entstehen, welches Fischer und Hepp durch Einwirkung von Anilin auf Naphtophenazoxon erhalten haben.

Theoretischer Theil.

Durch die vorstehend mitgetheilten Thatsachen wird der Ansicht von Fischer und Hepp, welche die Azoxone für parachinoïd halten, die Hauptstütze entzogen. Ihrer Meinung, dass das Verhalten des Azoxons bei der Reduction gegen die Oxonium-Formel spreche, können wir nicht beitreten. Genau wie Azoniumkörper durch Reduction in Körper mit dreiwerthigem Stickstoff übergehen, müssen Azoxonium-

körper gewöhnliche Azoxine mit zweiwerthigem Sauerstoff liefern. Es besteht einfach völlige Analogie.

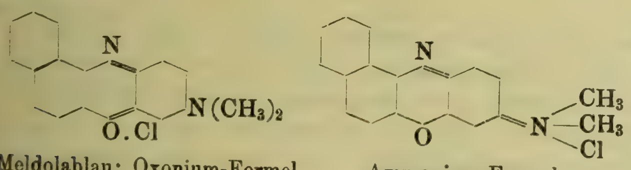
Im Anschlusse an Vorstehendes mag heute noch ein anderes Argument besprochen werden, welches die genannten Forscher zu Gunsten der Parachinon-Formel der sogenannten Induline kürzlich[1]) geltend gemacht haben.

Aus der Bildungsweise der parachinoïden, blauen Fluorindine ziehen sie den Schluss, dass die unter ähnlichen Bedingungen entstehenden, ebenfalls blauen Induline nun ebenfalls parachinoïd sein müssten. Demgegenüber mag darauf hingewiesen sein, dass die Orthochinon-Theorie der Safranine blaue Körper voraussehen lässt, sobald beide Amidogruppen durch Arylreste substituirt sind. Die Reihe:

Phenosafranin	Pseudomauveïn	Diphenylsafranin
scharlachroth	violet	reinblau

ist vollkommen regelmässig und entspricht dem, was man auch in anderen Reihen, beispielsweise in der Triphenylmethan-Farbstoff-Reihe, beobachtet hat. Einen Schluss zu Gunsten der Annahme einer verschiedenen Constitution dieser drei Substanzen kann man daraus nicht ziehen.

Zum Schluss können wir nicht umhin, ganz kurz die Kritik zu beleuchten, die A. Hantzsch[2]) soeben an unserer Auffassung der Oxazin- und Thiazin-Farbstoffe geübt hat. Hantzsch sucht einen Widerspruch zwischen den physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Farbstoffe einerseits und deren Formulirung als Oxonium- resp. Thionium-Körper zu construiren (I). Er meint, die ältere parachinoïde Auffassung als Ammoniumderivate (II), stimme allein hiermit überein.



Meldolablau: Oxonium-Formel   Ammonium-Formel.

Diese Auffassung von Hantzsch ist irrthümlich, durch die Thatsachen nicht begründet und wohl durch eine nicht genügende Bekanntschaft mit den in Betracht kommenden Substanzen zu erklären[3]). Ganz im Gegentheil stimmen die chemischen und physikalischen

[1]) Zeitschr. für Farben- und Textil-Chemie, Jahrg. I, Heft 17 [1902].

[2]) Diese Berichte 38, 2143 [1905].

[3]) Der Eine von uns hat seine Untersuchungen über Oxonium-Farbstoffe fortgesetzt; die Resultate, welche die neue Auffassung durchaus bestätigen, werden später mitgetheilt werden.

Eigenschaften dieser Farbstoffe sehr gut mit der neuen Theorie. Insbesondere gilt dieses von den durch den genannten Autor mitgetheilten Leitfähigkeitsmessungen. Diese werden nicht verhindern können, dass die nach wie vor gut begründeten Formeln weiter in die Lehrbücher übergehen.

Genf, Universitäts-Laboratorium, 28. Juni 1905.

---

451. E. Mohr: Ueber ein Condensationsproduct des Phenylmethylpyrazolons.

(Eingegangen am 11. Juli 1905.)

Kleine Mengen 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (ca. 10 g) können anscheinend unzersetzt im Vacuum destillirt werden (17 mm; 191°; Thermometer bis ca. 100° im Dampf; Temperatur des Luftbades 235°—250°); bei der Destillation grösserer Mengen (100—150 g) destillirt anfangs reines Pyrazolon über, im Laufe der Destillation erleidet jedoch das noch nicht überdestillirte Material im Destillirkolben allmählich eine Zersetzung, indem in den oberen Theilen des Kolbens eine Substanz sich in braunen Nadeln abscheidet. Aus 135 g Pyrazolon wurde so 8—16 g dieser neuen Substanz gewonnen.

Reinigung mittels Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol; fast farblose Prismen mit sehr schwachem Stich ins Bräunliche, welche bei 260° ohne Gasentwickelung zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen.

0.1564 g Sbst.: 23.40 ccm N (20.3°, 752.6 mm). — 0.1502 g Sbst.: 22.90 ccm N (19.8°, 750.2 mm).

Gef. N 16.8, 17.1.

Zur Darstellung gröserer Mengen dieser Substanz wurde 107 g Phenylmethylpyrazolon 4 Stunden bei Atmosphärendruck im trockenen Luftstrom am absteigenden Kühler auf 250° erwärmt. Ausser Amoniak, Wasser und wahrscheinlich etwas Anilin gingen geringe Mengen eines gelbrothen Oels über; der Kolbeninhalt wurde dunkelbraun. Er wurde noch heiss in eine Reibschale gegossen, wo er zu einem amorphen, durchsichtigen, spröden, dunkelbraunen Glase erstarrte. Zur Entfernung noch unveränderten Pyrazolons wurde diese Masse im Säbelkolben der Vacuumdestillation unterworfen; Badtemperatur am Schluss 330°; Dampftemperatur 230° bei 27 mm. Auch hierbei schieden sich in den oberen Theilen des Kolbens die bereits erwähnten braunen Nadeln aus.

Das Destillat ist offenbar stark verunreinigtes Pyrazolon. Der glasig erstarrte, dunkelbraune Destillationsrückstand wog 59 g; beim Auskochen mit 300 ccm absolutem Alkohol blieb 21.9 g vom

Schmelzpunkt 256° zurück. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem absolutem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle konnte der Schmelzpunkt der Substanz auf 260° gebracht werden. Zum Schluss wurden die fast farblosen, nur sehr schwach bräunlich gefärbten Prismen aus viel siedendem Xylol umkrystallisirt; diese Probe schmolz bei 260° zu einer braunen Flüssigkeit ohne Gasentwickelung.

Aus den Analysen folgt die Reactionsgleichung:

$$2\begin{array}{l}CH_3.C.CH_2.CO\\ \quad N\text{——}N.C_6H_5\end{array} = H_2O + C_{20}H_{18}ON_4.$$

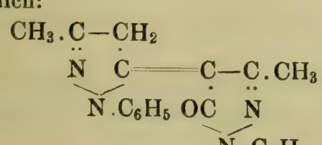
0.3670 g Sbst.: 0.9837 g CO_2, 0.1817 g H_2O. — 0.2287 g Sbst.: 0.6126 g CO_2, 0.1126 g H_2O. — 0.1451 g Sbst.: 22.05 ccm N (17.9°, 739.6 mm).

$C_{20}H_{18}ON_4$.	Ber.	C 72.7,	H 5.5,	N 17.0.
	Gef.	» 73.1, 73.1,	» 5.5, 5.5,	» 17.0.

Die Verbindung $C_{20}H_{18}ON_4$ löst sich sehr schwer in siedendem Chloroform, Benzol und Xylol; 1.00 g Substanz erfordert zur klaren Lösung 260—300 ccm siedendes Xylol; beim Erkalten krystallisirt 0.60—0.65 g wieder aus. 1.00 g Substanz löst sich in ca. 50 ccm siedendem, absolutem Alkohol, beim Erkalten krystallisirt etwa 0.83 g wieder aus. In siedendem Anilin löst sich die Substanz sehr leicht und krystallisirt beim Erkalten in Form eines dichten Gewirrs feiner, weisser Nadeln wieder aus. Auch in siedendem Eisessig löst sie sich sehr leicht und scheidet sich beim Erkalten als dichter, weisser Niederschlag ohne krystallinischen Habitus aus (vielleicht ein Acetylderivat?).

Die Verbindung $C_{20}H_{18}ON_4$ ist gleichzeitig Säure und Base; in kalter, etwa zweifach normaler Natronlauge löst sie sich leicht und schnell, in wässriger Salzsäure aber nicht unter allen Umständen: concentrirte und auch noch 5—6-fach normale Salzsäure nehmen die fein pulverisirte Substanz bei Zimmertemperatur und kurzem Schütteln leicht auf; hingegen löste 1.4-fach normale Salzsäure (ca. 70 Mol. Salzsäure auf 1 Mol. $C_{20}H_{18}ON_4$) weder bei Zimmertemperatur noch bei Siedehitze erhebliche Mengen der Substanz; die Hauptmenge blieb ungelöst. Durch lange andauerndes Einleiten von Kohlendioxyd in die kalte, alkalische Lösung kann die Verbindung $C_{20}H_{18}ON_4$ als feiner, weisser Niederschlag gefällt werden.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass bei der Bildung der Verbindung $C_{20}H_{18}ON_4$ die Phenyl- und die Methyl-Gruppe des Pyrazolons intact bleibt. Die Constitutionsformel der Verbindung $C_{20}H_{18}ON_4$ ist also wahrscheinlich:



oder entspricht einer der naheliegenden desmotropen Formeln.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

452. A. Salmony und H. Simonis: Ueber einige Verbindungen der Dibrom- und Dichlor-Maleïnsäure und ihre Ueberführung in Indigo.

(Eingegangen am 10. Juli 1905.)

Im Jahre 1899 fand der Eine von uns[1]) eine sehr einfache und billige Darstellungsweise für den Halbaldehyd der Dibrom- bezw. Dichlor-Maleïnsäure:

$$\begin{array}{l} Br.C.COOH \\ \ddot{} \\ Br.C.CHO \end{array} \quad \text{bezw.} \quad \begin{array}{l} Cl.C.COOH \\ \ddot{} \\ Cl.C.CHO \end{array},$$

Verbindungen, die schon von Schmelz und Beilstein 1865 aus den Einwirkungsproducten von freiem Brom bezw. Chlor auf Schleimsäurederivate isolirt und daher Mucobromsäure und Mucochlorsäure benannt worden waren. Besonders ihr Verhalten gegen Anilin ist von dem Einen von uns[2]) und in Gemeinschaft mit E. Collett[3]) eingehend studirt worden; hierbei konnte die Thatsache beobachtet werden, dass — neben andern Reactionen — immer nur das Eine der beiden Halogenatome substituirt wurde, und zwar nur dasjenige, welches sich an demselben Kohlenstoffatom wie die Carboxylgruppe — also in α-Stellung — befindet. Hingegen war es trotz zahlreicher diesbezüglicher Versuche bisher noch nicht möglich, das andere β-Halogen, oder auch beide gleichzeitig in Reaction treten zu lassen; vermuthlich ist also die Nähe der Aldehydgruppe ein Hinderungsgrund oder bei Annahme der tautomeren Oxylactonformel, z. B. für die Mucobromsäure:

$$\begin{array}{l} Br.C.CO \\ \ddot{} \\ Br.C.CH \end{array}\!\!\begin{array}{l} \searrow \\ \nearrow\!\searrow \end{array}\!\!\begin{array}{l} O \\ OH \end{array},$$

die Nähe der Hydroxylgruppe. Unter den loc. cit. 2 angegebenen Versuchsbedingungen entsteht bei der Einwirkung von Anilin in erster Phase das Anil (I) (an der Aldehydgruppe), während die Carboxylgruppe ausser Reaction bleibt; erst in zweiter Phase wird dann (nur) das α-Bromatom durch den Anilinrest substituirt (II):

$$\text{I.}\ \begin{array}{l} Br.C.COOH \\ \ddot{} \\ Br.C.CH:N.C_6H_5 \end{array} \qquad \text{II.}\ \begin{array}{r} C_6H_5.NH.C.COOH \\ \ddot{} \\ Br.C.CH:N.C_6H_5. \end{array}$$

In diesem Falle dürfte wohl die Anilgruppe den Ersatz des β-Bromatoms verhindern.

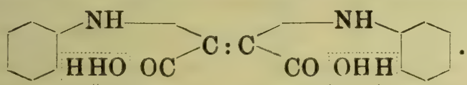
Der Gedanke lag nahe, dass durch Oxydation der Aldehyd- zur Carboxyl-Gruppe der Hinderungsgrund a priori beseitigt werden

[1]) Diese Berichte 32, 2084 [1899]. [2]) Diese Berichte 34, 509 [1901].
[3]) Dr.-Ing.-Dissertation, Berlin 1903.

würde. Eine derartige Oxydation der Mucobromsäure führt zur Dibrommaleïnsäure.

$$\begin{matrix} Br.C.COOH \\ Br.\ddot{C}.CHO \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} Br.C.COOH \\ Br.\ddot{C}.COOH \end{matrix}.$$

Wenn es nun bei dieser Verbindung gelingen wollte, nicht nur das eine (α) Bromatom, sondern auch das zweite (β) gleichzeitig durch Anilin zu ersetzen, so musste man zu der Dianilidomaleïnsäure kommen. Diese Säure liess dann ihre Ueberführung in Indigo durch Ringschluss unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser erhoffen:



Es kam zunächst darauf an, die Bedingungen für eine möglichst günstige Oxydation der Mucobromsäure zur Dibrommaleïnsäure zu finden. Die gelegentlich schon von Hendrixon[1]) erwähnte oxydirende Wirkung der rauchenden Salpetersäure auf Mucobromsäure erwies sich auch zur Darstellung grösserer Mengen der Dibrommaleïnsäure als das geeignetste Mittel. Wir haben die gleiche Reaction dann auch auf die Mucochlorsäure übertragen und erhielten so durch Oxydation der Letzteren mit rauchender Salpetersäure die Dichlormaleïnsäure, welche schon auf anderen, sehr complicirten Wegen von Hill, Silber u. a. dargestellt worden ist.[2])

Um uns genau mit dem Chemismus und der Reactionsfähigkeit dieser beiden Dihalogenmaleïnsäuren vertraut zu machen, begannen wir zuerst mit dem Studium der Salze und Ester derselben, über welche nur weniges bekannt war.

Erstere — die Salze — lassen sich ohne besondere Schwierigkeit erhalten, doch sind sie meist sehr schwer zum Krystallisiren zu bringen. (Ausnahmsweise schön krystallisirt erhielten wir das Nickelsalz.) Bei vielen konnte die Eigenthümlichkeit beobachtet werden, dass sie, auf dem Platinblech erhitzt, unter Sprühen verpuffen. Bei der Darstellung der Ester vermittelst Alkyljodid und des Silbersalzes der Säure war streng darauf zu achten, dass sich keine Spur freien Jods bildete, da die Halogenmaleïnsäuren hierdurch leicht in die fumaroïde Form übergehen können.

Es galt nunmehr, die dihalogenirte Maleïnsäure in die Dianilidoverbindung überzuführen, eine Reaction, deren praktische Ausführung mit grossen Schwierigkeiten verknüpft war. Wenn auch die gleichzeitige Eliminirung beider Halogenatome schliesslich durch Wahl ge-

---

[1]) American. Journ. 12, 326.

[2]) Diese Berichte 16, 2395 [1883]; 17, 1744 [1884].

eigneter Methoden im Gegensatz zu den Mucohalogensäuren gelang, so zeigte es sich doch, dass trotz Oxydation der Aldehyd- zur Carboxyl-Gruppe und des nunmehr symmetrischen Baues dieser Dicarbonsäuren im allgemeinen nur ein Halogenatom eliminirt wird. Da in diesem Falle die beiden Halogenatome gleichwerthig sind, so war die Frage, welches der beiden ersetzt wird, belanglos. Immerhin lässt sich aber erkennen, dass die Behinderung des gleichzeitigen Ersatzes beider Halogene auch in der Abneigung des Eintretens zweier Anilinreste zu suchen ist. Aehnliche Erfahrungen sind von verschiedenen Forschern schon gemacht worden, wie Angaben in der Literatur beweisen. So waren ganz besonders von Michael[1]), Anschütz[2]) Schröter[3]) und Kander[4]) die mannigfachsten Verbindungen dieser Art dargestellt worden, bei denen nur immer ein Halogen ersetzt ist; jedoch findet sich nirgends in der Literatur eine Angabe darüber, dass es gelungen wäre, beide Halogene gleichzeitig zu substituiren. Bei unseren diesbezüglichen Versuchen zur Darstellung disubstituirter Producte kamen wir vielfach zu schon bekannten Verbindungen, bei denen das eine Halogen ersetzt war. Doch erhielten wir auch einige neue Verbindungstypen. So gelang es uns, drei isomere Producte von der Zusammensetzung:

$$C_{16}H_{11}N_2O_2Br \text{ bezw. } C_{16}H_{11}N_2O_2Cl$$

und der Constitution:

1. $C_6H_5.NH.\ddot{C}.CO{>}O$ / $Br.C\ .\ C{=}N.C_6H_5$

2. $C_6H_5.NH.\ddot{C}.C{=}N.C_6H_5$ / $Br.C.CO{>}O$

3. $C_6H_5.NH.\ddot{C}.CO$ / $Br.C.CO$ ${>}N.C_6H_5$

als Anilidobrom(chlor)maleïnsäureanhydridanil zu erhalten, die zweifellos den drei möglichen isomeren Formen entsprechen. Interesse verdienen auch die später kurz angeführten, hochmolecularen Condensationsproducte aus zwei Dihalogenmaleïnsäureanhydrid bezw. der Ester mit 4 oder 5 Molekülen Anilin unter Austritt von drei Halogenen.

Trotz zahlreicher, abgeänderter Versuche wollte es uns lange nicht glücken, die Dianilidomaleïnsäure zu erhalten. So versuchten wir auch in der Annahme, dass beide Halogene sich durch Anwendung stark positiver Metalle eliminiren lassen würden, die Einwirkung des so reactionsfähigen Anilinkaliums; jedoch ohne Erfolg.

---

1) Americ. Journ. 9 185, 189, 190.

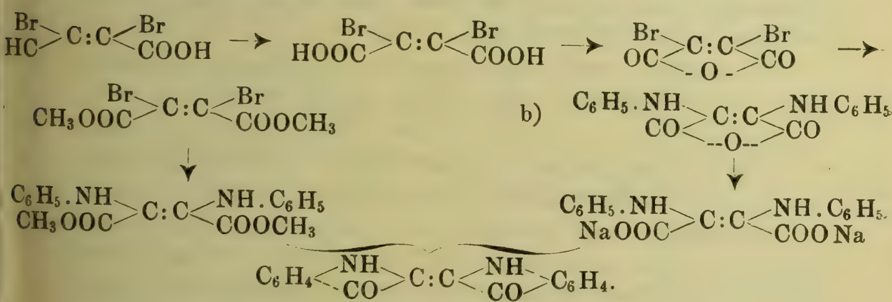
2) Ann. d. Chem. 263, 158, 161; 295, 34, 36. 3) Ann. d. Chem. 295, 81.

4) Journ. für prakt. Chem. [2] 31, 17.

Selbst die Ullmann'sche Methode, die Naturkupfer in feiner Form als Katalysator anwendet[1]), versagte vollständig.

Nach vielen vergeblichen Bemühungen ist es uns dann durch sehr energische Einleitung der Reaction gelungen, die gesuchten Dianilidoverbindungen darzustellen, indem wir als Ausgangsmaterial nicht die freien Halogenmaleïnsäuren, sondern deren Anhydride und Ester benutzten und auf diese Anilin in grossem Ueberschuss einwirken liessen.

Wie schon gezeigt, brauchen von dieser Dianilidomaleïnsäure — bezw. ihren Estern und Salzen — nur zwei Moleküle Wasser — bezw. Alkohol oder Alkali etc. — abgespalten zu werden, um unter Ringschlussbildung zum Indigo zu gelangen. Ausgehend von der Mucobromsäure lässt sich der Gesammtprocess also in übersichtlicher Weise durch folgendes Formelschema ausdrücken:



Statt obiger Bromverbindungen können mit gleichem Erfolge auch die Chlorverbindungen verwendet werden.

Experimentelles.

I. Die Dibrom- und Dichlor-Maleïnsäure sowie ihre Salze und Ester.

Dibrommaleïnsäure, $\begin{matrix} Br.C.COOH \\ \ddot{} \\ Br.C.COOH \end{matrix}$.

Das nach vielen Versuchen als das beste erprobte Verfahren zur Darstellung der Dibrommaleïnsäure ist folgendes: 50 g trockner fein gepulverter Mucobromsäure werden mit 50 ccm rauchender Salpetersäure (1.52 spec. Gewicht) in einem grossen Erlenmeyer-Kolben übergossen; hierüber wird ein fest anschliessendes Gefäss gestülpt und das Reactionsgemisch mehrere Tage an einem kühlen Orte stehen gelassen. Hierbei ist von Wichtigkeit, dass die Luftfeuchtigkeit ab-

[1]) D. R.-P. No. 145604, 145605, Höchster Farbwerke.

gehalten wird, da andernfalls die Mucobromsäure, nur theilweise oxydirt, sich langsam in rhombischen Tafeln wieder abscheidet.

Am 2. oder 3. Tage beginnt die Bildung von weissen, sehr feinen Krystallnädelchen der Dibrommaleïnsäure, und nach Verlauf einer Woche hat sich die Säure völlig als Krystallbrei am Gefässboden abgesetzt. Bei Verwendung kleinerer Substanzmengen verläuft der Process entsprechend schneller. Um einen theilweisen Uebergang in das Anhydrid der Säure zu verhindern, ist jedes Erwärmen zu vermeiden, und anstatt die saure Mutterlauge auf dem Wasserbade zu verdunsten und das Krystallmehl im Trockenschranke zu trocknen[1], ist es weit vortheilhafter, die Masse durch einen Büchner-Trichter mittels eines kräftigen Nitrocellulosetuches abzusaugen, auf Thon zu pressen und im Vacuum-Exsiccator mehrere Tage lang zu trocknen. Die völlige Abwesenheit von Salpetersäure zeigt eine Probe mit Diphenylamin. Die Substanz ist dann meist so rein, dass ein Umkrystallisiren nicht erforderlich ist.

0.1919 g Sbst.: 0.1244 g CO_2, 0.0135 g H_2O. — 0.1553 g Sbst.: 0.2130 g AgBr.

$C_4H_2Br_2O_4$. Ber. C 17.52, H 0.73, Br 58.39.

Gef. » 17.67, » 0.78, » 58.37.

Für die Mucobromsäure berechnen sich folgende Werthe:

$C_4H_2Br_2O_3$. Ber. C 18.61, H 0.78, Br 62.00.

Die Ausbeute ist quantitativ; 50 g angewandter Mucobromsäure ergaben 53 g Dibrommaleïnsäure. Die letztere schmilzt etwas niedriger als erstere: Dibrommaleïnsäure 123.5°, Mucobromsäure 125.0° (Simonis). Bei Spuren von Verunreinigungen ist ein Schmelzpunktsunterschied daher nicht zu constatiren und eine Diagnose dadurch nicht möglich.

Es giebt aber andere Unterschiede, die mit Leichtigkeit das Erkennen des einen oder anderen Körpers gestatten:

a) Die Dibrommaleïnsäure ist in Wasser weit löslicher;

b) ihre wässrige oder alkoholische Lösung giebt mit Anilinwasser keine sichtbare Reaction[2]), während Mucobromsäure unter diesen Umständen sofort eine eigelbe Fällung giebt, was schon Liebermann[3]) gezeigt hat.

Die Dibrommaleïnsäure bildet farblose lange Nadeln, meist jedoch undeutliche Krystallaggregate. Sie ist leicht löslich in Wasser, mässig löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, unlöslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Obiges Verfahren erlaubt die bequeme Darstellung der Dibrommaleïnsäure in beliebig grossen Mengen. Hier-

[1]) Hendrixon, Am. Journ. 12. 326.

[2]) Nach einiger Zeit krystallisirt das weisse Anilinsalz aus.

[3]) Diese Berichte 30, 694 [1897].

durch sowie durch ihre Reactionsfähigkeit eignet sie sich als Ausgangsmaterial für zahlreiche Condensations- und andere Versuche. Zunächst seien einige Salze und Ester beschrieben.

Dibrommaleïnsaures Kalium, $C_4O_4Br_2K_2 + 1\,H_2O$.

2.7 g (1 Mol.-Gew.) Dibrommaleïnsäure wurden in wenig Methylalkohol gelöst und mit methylalkoholischem Kali neutralisirt. Bei nicht zu verdünnten Lösungen fällt das Salz sofort als dicker, weisser Niederschlag aus, der mit wenig Alkohol gewaschen und auf Thon getrocknet wird.

I. 0.3901 g Sbst.: 0.1852 g K_2SO_4. — II. 0.2998 g Sbst. verloren, bei 110° getrocknet, 0.0158 g H_2O.

$C_4Br_2O_4K_2 + 1\,H_2O$. Ber. K 21.19, H_2O 4.90.
Gef. » 21.32, » 5.27.

Das Salz ist weiss, in Wasser (ebenso wie die folgenden Salze) leicht löslich, desgleichen in viel Methyl- und Aethyl-Alkohol, während es in Aether schwer löslich ist. Es ist im Gegensatz zum mucobromsauren Kalium sehr beständig.

Dibrommaleïnsaures Kalium-Natrium, $C_4O_4Br_2KNa$.

2.74 g Dibrommaleïnsäure wurden mit der genau berechneten Menge methylalkoholischen Kalis so titrirt, dass das Wasserstoffatom einer Carboxylgruppe gerade durch Kalium ersetzt war; alsdann wurde methylalkoholisches Natrium bis zur Neutralisation zugefügt. Aussehen und Löslichkeit sind dem vorher beschriebenen Kaliumsalze analog.

0.3475 g Sbst.: 0.2347 g $K_2SO_4 + Na_2SO_4$. Diese ergaben 0.3775 g $BaSO_4$, enthielten also 0.1296 g SO_3. Daraus berechnet[1]):

$C_4Br_2O_4KNa$. Ber. K 11.68, Na 6.88.
Gef. » 11.70, » 6.88.

Dibrommaleïnsaures Kobalt, $C_4Br_2O_4Co + 2\,H_2O$.

Dieses Salz wird durch doppelte Umsetzung erhalten und zwar durch Vereinigung der wässrigen Lösungen von 4.09 g dibrommaleïnsaures Baryum[2]) mit 2.81 g Kobaltsulfat. Durch Zusatz von Alkohol zu dem Filtrat krystallisiren allmählich kleine, rosenrothe Prismen aus, die bald an der Luft verwittern und undurchsichtig werden. Das Salz enthält 2 Moleküle Krystallwasser.

0.3045 g Sbst. verloren 0.0307 g Wasser.

$C_4Br_2O_4Co + 2\,H_2O$. Ber. H_2O 9.88. Gef. H_2O 10.08.

In der getrockneten Substanz wurde Kobalt elektrolytisch bestimmt.

0.5913 g Sbst.: 0.0953 g Co.

$C_4Br_2O_4Co$. Ber. Co 17.08. Gef. Co 16.71.

---

[1]) cfr. Friedheim, quant. Analyse, 5. Aufl., S. 495.
[2]) Ann. d. Chem. 246, 60.

Dibrommaleïnsaures Anilin und Toluidin s. später.

Die Dibrommaleïnsäure kann als zweibasische Säure sowohl saure als auch neutrale Ester bilden. Die sauren entstehen durch mehrstündiges Kochen der Säure mit dem betreffenden Alkohol unter Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure. Die neutralen Ester werden vorwiegend aus dem explosiven Silbersalz der Säure und dem betreffenden Alkyljodid gewonnen.

Saurer Dibrommaleïnsäure-Aethylester, $C_4HO_4Br_2.C_2H_5$.

10 g Dibrommaleïnsäure werden mit 50 g absolutem Alkohol und fünf Tropfen concentrirter Schwefelsäure $2^1/_2$—3 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten wird der ölige Ester vom Alkohol durch Abdunsten und Waschen mit Wasser befreit und getrocknet. Das schwere hellgelbe Oel erstarrte nach einigen Tagen zu einer amorphen talgähnlichen Masse vom Schmp. 100°. Die Ausbeute ist der Theorie entsprechend (11 g).

Es wurde versucht, den öligen Ester zu destilliren, doch zersetzt er sich selbst bei 50 mm Druck und 100—130° in Alkohol + Säureanhydrid.

0.2040 g Sbst.: 0.1800 g CO_2, 0.0432 g H_2O. — 0.2378 g Sbst: 0.2975 g AgBr.

$C_6H_6Br_2O_4$. Ber. C 23.84, H 1.99, Br 52.97.
Gef. » 24.06, » 2.29, » 53.24.

Der Ester ist in Alkohol und Aether leicht löslich, schwer in Ligroïn, woraus er in zu Büscheln vereinigten Nadeln auskrystallisirt.

Saurer Dibrommaleïnsäure-Propylester, $C_4HO_4Br_2.C_3H_7$.

Dieser Ester wurde in gleicher Weise aus 10 g Dibrommaleïnsäure und 70 g Propylalkohol dargestellt. Nur unter vermindertem Drucke bei 15 mm destillirt er unzersetzt über; er bildet ein hellgelbes, leicht flüssiges Oel von aromatischem Geruch, weder durch Eis-Kochsalz-Kältemischung noch durch feste Kohlensäure und Aether konnte er zum Krystallisiren gebracht werden, er erstarrt bei dieser niedrigen Temperatur zu einer glasigen Masse.

0.2395 g Sbst.: 0.2843 g AgBr.

$C_7H_8Br_2O_4$. Ber. Br 50.63. Gef. Br 50.52.

Saurer Dibrommaleïnsäure-Amylester, $C_4HO_4Br_2.C_5H_{11}$.

10 g Dibrommaleïnsäure werden mit ca. 100 g Amylalkohol in analoger Weise behandelt.

Wird der Ester zur Reinigung fractionirt, so zersetzt er sich nur wenig und geht zwischen 200—210° über; im Vacuum destillirt, wird eine Zersetzung völlig vermieden. Mit steigendem Atomgewicht nehmen die sauren Ester der Dibrommaleïnsäure an Beständigkeit gegenüber dem Einfluss von Wärme zu.

Der Ester besitzt einen erdbeerartigen Geruch und ist schwach gelb gefärbt.

0.1680 g Sbst.: 0.1951 g CO_2, 0.0519 g H_2O. — 0.2516 g Sbst.: 0.2753 g AgBr.

$C_9H_{12}Br_2O_4$. Ber. C 31.39, H 3.46, Br 46.51.
Gef. » 31.67, » 3.59, » 46.56.

Neutraler Dibrommaleïnsäure-Methylester, $\begin{matrix} BrC.COOCH_3 \\ \ddot{} \\ BrC.COOCH_3 \end{matrix}$.

Dieser Ester, schon von Plum[1]) aus Acetylendicarbonsäuremethylester und Brom erhalten bildete für uns ein wichtiges Zwischenproduct für die Indigosynthese und wurde nach folgenden drei einfachen Methoden dargestellt.

1. Methode: Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz.

5 g dibrommaleïnsaures Silber[2]) (ein explosives Salz) werden vorsichtig mit 3,5—4 g Jodmethyl unter Kühlung vereinigt (andernfalls meist eine Explosion eintritt). Nach Beendigung der Reaction wird gelinde erwärmt und einige Zeit im Dunkeln stehen gelassen zur Vermeidung der Bildung von freiem Jod. Der Ester wird alsdann mit Aether extrahirt und im Vacuumexsiccator von Aether und Jodmethyl befreit. Er bildet ein hellgelbes, eigenartig süss riechendes Oel, welches bei 20 mm Druck den Sdp. von 158° hat. Die Ausbeute beträgt 2.7 g, d. h. ca. 90 pCt. der Theorie.

0.3542 g Sbst.: 0.4406 g AgBr.

$C_6H_6Br_2O_4$. Ber. Br 52.98. Gef. Br 52.94.

2. Methode: Einwirkung von Dimethylsulfat auf dibrommaleïnsaures Natrium.

27 g Dibrommaleïnsäure werden in wenig Methylalkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 5 g Natrium versetzt. Das entstandene Salz wird mit 26 g Dimethylsulfat kräftig geschüttelt und durch einstündiges Erwärmen das überschüssige Dimethylsulfat zerstört. Bei dieser Methode bildet sich auch saurer Ester; die Ausbeute beträgt 70 pCt.

0.2165 g Sbst.: 0.2682 g AgBr.

$C_6H_6Br_2O_4$. Ber. Br 52.98. Gef. Br 52.72.

3. Methode: Einwirkung von Salzsäuregas und Methylalkohol auf Dibrommaleïnsäureanhydrid. Reines Dibrommaleïnsäureanhydrid[3]) wird in der 3-fachen Menge Methylalkohol (»Kahlbaum«) gelöst und mehrmals mit Salzsäuregas, wie bekannt, gesättigt. Dieses Verfahren liefert 85 pCt. der Theorie und eignet sich zur Darstellung grösserer Mengen am besten.

0.2908 g Sbst.: 0.3612 g AgBr.

$C_6H_6Br_2O_4$. Ber. Br 52.98. Gef. Br 52.86.

Neutraler Dibrommaleïnsäure-Allylester, $C_4O_4Br_2(C_3H_5)_2$.

Die Darstellung dieses Esters mittels Allyljodid und Silbersalz führt leicht zu heftigen Explosionen, weshalb sehr vorsichtig dabei zu Werke gegangen werden muss. Das Allyljodid muss ganz rein und wasserhell sein und muss vor dem Gebrauche schnell mit reinem Quecksilber durchgeschüttelt werden.

4.88 g Silbersalz mit Aether durchfeuchtet und gekühlt, werden bei — 15° mit ätherischem Allyljodid übergossen und einige Zeit im Dunkeln stehen gelassen. Der mit wasserfreiem Aether ausgezogene Ester ist alsdann rein; beim Fractioniren zersetzt er sich schon bei 100°, desgleichen im Vacuum. Er ist ein orangefarbenes Oel von angenehm scharfem Geruch.

---

[1]) Monatsh. für Chem. 9, 451. [2]) Am. Journ. 12, 327.

[3]) Diese Berichte 13, 736 [1880].

0.1850 g Sbst.: 0.2308 g CO_2, 0.0482 g H_2O. — 0.1990 g Sbst.: 0.2122 g AgBr.

$C_{10}H_{10}Br_2O_4$. Ber. C 33.89, H 2.82, Br. 45.19.
Gef. » 34.03, » 2.89, » 45.38.

Neutraler Dibrommaleïnsäure-tertiär-Butylester, $C_4O_4Br_2(C_4H_9)_2$.

4.88 g (1 Mol.-Gew.) Silbersalz wird mit 1.85 g (1 Mol.-Gew.) des Butylchlorides versetzt; es tritt erst bei längerem Erwärmen auf 40—50° völlige Umsetzung ein, ein Zeichen der geringeren Reactionsfähigkeit der Chloride gegenüber den Jodiden. Der Ester bildet ein schweres, dickflüssiges Oel von heller Farbe und scharfem Geruch.

0.1903 g Sbst.: 0.2621 g CO_2, 0.0810 g H_2O. — 0.1708 g Sbst.: 0.1666 g AgBr.

$C_{12}H_{18}Br_2O_4$. Ber. C 37.30, H 4.66, Br 41.45.
Gef. » 37.56, » 4.72, » 41.51.

Neutraler Dibrommaleïnsäure-Isoamylester, $C_4O_4Br_2(C_5H_{11})_2$.

4.87 g Silbersalz werden mit 3.96 g Isoamyljodid übergossen; erst beim Erhitzen tritt Umsetzung ein. Das wasserhelle aromatisch riechende Oel siedet bei 320°.

0.1671 g Sbst.: 0.1523 g AgBr.

$C_{14}H_{22}Br_2O_4$. Ber. Br 38.64. Gef. Br 38.78.

Dichlormaleïnsäure, Cl.C.COOH / Cl.C̈.COOH.

Diese Säure, in gleicher Weise wie ihr vorher beschriebenes Bromanalogon dargestellt, wurde in farblosen, wasserklaren, dicken Prismen vom Schmp. 116° erhalten, die anscheinend dem triklinen System angehören und vielfach zu Zwillingen verwachsen sind.

Unter besonderen Bedingungen, wie Temperatur, Gefässgrösse, Substanzmenge etc. bilden sich nicht diese dicken Prismen (Schmp. 116°), es entstehen vielmehr zunächst neben den grossen rhombischen Tafeln unveränderter Mucochlorsäure dicke flache Nadeln (Schmp. 106°), die eine Länge von mehr als 10 cm erreichen. Die Untersuchung dieser labilen Verbindung behalten wir uns vor.

Die Ausbeute an Dichlormaleïnsäure ist quantitativ; ihre Löslichkeit völlig übereinstimmend mit dem Bromanalogon. Beim Erhitzen geht sie quantitativ in ihr Anhydrid[1]) über.

0.1960 g Sbst.: 0.1850 g CO_2, 0.0229 g H_2O. — 0.1555 g Sbst.: 0.2421 g AgCl.

$C_4H_2Cl_2O_4$. Ber. C 25.95, H 1.08, Cl 38.38
Gef. » 25.74, » 1.29, » 38.48.

[1]) Diese Berichte 16, 2396 [1898].

Dichlormaleïnsaures Kalium, $C_4O_4Cl_2K_2 + 1H_2O$ und $C_4O_4Cl_2K_2 + 2H_2O$.

Diese Verbindung, genau so wie das Bromanalogon erhalten, fällt bei der Reaction als weisser, krystallinischer Niederschlag zu Boden. Eine Krystallisation des Salzes wurde auf zwei verschiedene Arten erzielt: Einmal aus heisser concentrirter Lösung durch Reiben mit einem Glasstab, wobei kleine Prismen entstanden; das andere Mal aus heisser gesättigter Lösung, die ganz allmählich abgekühlt wurde. Hierbei bildete sich ein Büschel lanzettförmiger, gut ausgebildeter Säulen. Die beiden Krystallisationen unterscheiden sich besonders durch verschiedenen Wassergehalt.

Im ersten Falle: 0.3026 g Sbst. verloren 0.0189 g H_2O. — 0.4268 g Sbst.: 0.2694 g K_2SO_4.

$C_4K_2Cl_2O_4 + 1H_2O$. Ber. K 28.02, H_2O 6.45.
Gef. » 28.34, » 6.25.

Im zweiten Falle: 0.2995 g Sbst. verloren 0.0374 g H_2O oder 12.48 pCt. anstatt 12.12 pCt. der Theorie.

Beide Salze wurden bei 110° getrocknet.

Dichlormaleïnsaures Natrium, $C_4O_4Cl_2Na_2 + 1H_2O$.

Dieses Salz aus alkoholischen Lösungen von Dichlormaleïnsäure und Natriumhydroxyd erhalten, ist weiss und in Wasser äusserst löslich.

0.2589 g Sbst. verloren 0.0186 g H_2O. — 0.4102 g Sbst.: 0.2375 g Na_2SO_4.

$C_4Cl_2O_4Na_2 + 1H_2O$. Ber. H_2O 7.28, Na 18.62.
Gef. » 7.18, » 18.77.

Saures dichlormaleïnsaures Natrium, $C_4O_4HCl_2Na + 1H_2O$.

1.85 g Dichlormaleïnsäure werden mit 0.40 g Natriumhydroxyd, beides in alkoholischer Lösung versetzt. Durch Krystallisation entstehen weisse glänzende Nadeln.

0.2011 g Sbst. verloren 0.0167 g H_2O. — 0.2586 g Sbst.: 0.0804 g Na_2SO_4.

$C_4O_4Cl_2HNa + 1H_2O$. Ber. H_2O 8.00, Na 10.22.
Gef. » 8.30, » 10.08.

Dichlormaleïnsaures Lithium, $C_4O_4Cl_2Li_2$.

Man neutralisirt reines Lithiumcarbonat mit Dichlormaleïnsäure und dampft die Lösung in einer Platinschale bis zu einer wasserfreien Krystallkruste ein, die aus einem Aggregat mikroskopisch kleiner Nadeln besteht. Eine bessere Krystallisation konnte auch aus anderen Lösungsmitteln nicht erzielt werden. Das Salz ist ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, sehr schwer dagegen in Aether und krystallisirt wasserfrei.

0.2104 g Sbst.: 0.2335 g Li_2SO_4

$C_4O_4Cl_2Li_2$. Ber. Li 7.11. Gef. Li 7.06.

Dichlormaleïnsaures Kupferoxyd, $C_4O_4Cl_2Cu + 1H_2O$.

Eine wässrige Lösung von Dichlormaleïnsäure wird mit frischgefälltem Kupferhydroxyd im Ueberschuss versetzt und gut durchgerührt. Das Filtrat krystallisirt durch langsames Verdunsten in blaugrauen rhombischen Krystallen, die zerrieben ein grünes Pulver bilden.

0.3562 g Sbst.: 0.0851 g elektrolytisch abgeschiedenes Cu.

$C_4O_4Cl_2Cu + 1H_2O$. Ber. Cu 23.86. Gef. Cu 23.91.

Dichlormaleïnsaures Blei, $C_4O_4Cl_2Pb + 1H_2O$.

Die freie Säure wird durch Bleiacetat gefällt; es entsteht ein weisser Niederschlag. Das Salz krystallisirt aus siedendem Alkohol in kleinen Nadeln.

0.3081 g Sbst. verloren 0.0145 g Wasser. — 0.3721 g Sbst.: 0.2776 g $PbSO_4$.

$C_4O_4Cl_2Pb + 1H_2O$. Ber. H_2O 4.66, Pb 50.61.
Gef. » 4.71, » 50.95.

Dichlormaleïnsaures Nickel, $C_4O_4Cl_2Ni + 2H_2O$.

3.20 g dichlormaleïnsaures Baryum[1]) werden mit 2.80 g Nickelsulfat umgesetzt. Durch geeignete Krystallisation erhält man das Salz entweder in smaragdgrünen, langen, monoklinen Prismen oder in feinen, hellgrünen Nädelchen.

0.1567 g Sbst. verloren 0.0195 g Wasser. — 0.3668 g Sbst.: 0.0768 g elektrolytisch abgeschiedenes Ni.

$C_4O_4Cl_2Ni$. Ber. H_2O 12 95, Ni 21.22.
Gef. » 12.45, » 21.13.

Dichlormaleïnsaures Anilin, s. später.

Saurer Dichlormaleïnsäure-Isobutylester, $C_4O_4Cl_2H.C_4H_9$.

Diese Verbindung wurde in analoger Weise wie die betreffenden Dibrommaleïnsäure-Ester aus 10 g Dichlormaleïnsäure und ca. 130 g Isobutylalkohol dargestellt. Sie ist von gelber Farbe und destillirt bei 168—170° unter geringer Zersetzung über und besitzt auch kein Krystallisationsvermögen.

0.2004 g Sbst.: 0.2382 g AgCl.

$C_8H_{10}Cl_2O_4$. Ber. Cl 29.46. Gef. Cl 29.39.

Methyldichlormaleïnsaures Natrium, $C_4O_4Cl_2Na.CH_3$.

Brühl[2]) fand, dass Anhydride zweibasischer Säuren mit Natriumalkoholat sich aufspalten unter Bildung von Estersalzen. So wurden 1.65 g Säureanhydrid in vielem Methylalkohol gelöst und mit 0.23 g Natrium versetzt.

0.3066 g Sbst.: 0.0934 g Na_2SO_4. — 0.1762 g Sbst.: 0.2306 g AgCl.

$C_5H_3O_4Cl_2Na$. Ber. Na 10.40, Cl 32.12.
Gef. » 10.59, » 32.36.

II. Die Einwirkung von Anilin (und Toluidin) auf Dibrom- und Dichlor-Maleïnsäure.

A. Additionsproducte.

Bei den Versuchen, die Bromatome der Dibrommaleïnsäure durch Anilin zu ersetzen, wurde zunächst in der Weise verfahren, wie der Eine von uns den Ersatz von Brom durch Anilin in der Mucobrom-

[1]) Diese Berichte 25, 2230 [1892].
[2]) Diese Berichte 26, 284, 1097 [1893].

säure bewerkstelligte, nämlich durch Einwirkung der absolut alkoholischen Lösungen der Componenten bei ca. —15°. Das Condensationsproduct erwies sich in diesem Falle jedoch nicht als das erwartete, sondern es bildete sich eine additionelle Verbindung ohne Austritt von Bromwasserstoff — also ein Salz.

Dibrommaleïnsaures Anilin, $C_4O_4H_2Br_2(C_6H_5.NH_2)_2$.

Die alkoholischen Lösungen von 2.74 g Säure und 1.86 g Anilin werden unter Kühlung vereinigt; es scheidet sich bald ein krystallinischer Niederschlag aus, der mit Alkohol gewaschen wird. Das Salz bildet silberweisse, flimmernde, graphitweiche Schuppen von hohem Glanze, die schnell bei Belichtung gelb werden; sie sind in Wasser leicht löslich, mässig löslich in Schwefelkohlenstoff, in den anderen organischen Lösungsmitteln schwer oder gar nicht löslich. Im Capillarröhrchen erhitzt, fängt die Substanz an bei 128° sich zu zersetzen; wird die Capillare jedoch in Schwefelsäure von 157° eingetaucht, so schmilzt das Salz zuerst zu einer hellen Flüssigkeit und bräunt sich dann unter Zersetzung.

0.1732 g Sbst.: 0.2629 g CO_2, 0.0600 g H_2O. — 0.1834 g Sbst.: 9.9 ccm N (21°, 759 mm). — 0.1681 g Sbst.: 0.1375 g AgBr.

$C_{16}H_{16}Br_2N_2O_4$. Ber. C 41.74, H 3.48, N 6.08, Br 34.79.
Gef. » 41.43, » 3.89, » 6.14, » 34.81.

Dibrommaleïnsaures *o*-Toluidin und *p*-Toluidin,
$C_4O_4Br_2H_2(NH_2.C_6H_4.CH_3)_2$.

Lässt man die alkoholische Lösung von 2.74 g Dibrommaleïnsäure auf 2.14 g *o*- oder *p*-Toluidin einwirken, so fallen sehr bald beide Salze krystallisirt aus; und zwar die *o*-Verbindung in Nädelchen, die *p*-Verbindung in Blättchen. Das *o*-Salz schmilzt bei 139° zu einer hellgelben Flüssigkeit, während sich das *p*-Salz bei 154° unter Bräunung zersetzt.

Charakteristisch unterscheiden sich die Toluidinsalze von dem Anilinsalz dadurch, dass sie selbst bei mehrmonatlichem Lagern ihre weisse Farbe nicht verlieren.

1. *o*-Salz. 0.2134 g Sbst.: 0.1653 g AgBr. 2. *p*-Salz. 0.1694 g Sbst.: 0.1320 g AgBr.

$C_{18}H_{20}Br_2N_2O_4$. 1. Ber. Br 33.06. 2. Ber. Br 33.06.
Gef. » 32.96. Gef. » 33.15.

Dichlormaleïnsaures Anilin, $C_4O_4Cl_2H_2(NH_2.C_6H_5)_2$.

1.85 g Dichlormaleïnsäure und 1.86 g Anilin wurden wie vorher auf einander zur Einwirkung gebracht. Das entstandene Salz bildet weisse, kleine, glänzende Schuppen, die allmählich eine gelbgrüne Farbe annehmen. Der Schmelzpunkt, wie vorher festgestellt, liegt bei 155°, sonst tritt schon bei 125° Zersetzung ein.

0.1543 g Sbst.: 0.2920 g CO_2, 0.0616 g H_2O. — 0.1849 g Sbst.: 12 ccm N (21°, 766 mm). — 0.1700 g Sbst.: 0.1327 g AgCl.

$C_{16}H_{16}N_2Cl_2O_4$. Ber. C 51.75, H 4.31, N 7.54, Cl 19.14.
Gef. » 51.62, » 4.43, » 7.58, » 19.30.

Auch bei Anwendung von mehr als 2 Mol. Anilin unter diesen Bedingungen bildet sich stets nur das Salz.

B. Condensationsproducte.

Zur Eliminirung der Halogene mussten deshalb andere Wege gesucht werden in Methoden, die eine kräftige Einwirkung des Anilins auf die Säuren ermöglichten, z. B. durch Erhöhung der Reactionstemperatur.

Anilidobrommaleïnsäureanhydridanil.

1. Verbindung. $C_6H_5.NH.C.C:N.C_6H_5$
‖ >O .
Br.C.CO

5.5 g Dibrommaleïnsäure und 7.4 g reines Anilin werden in wenig Aether gelöst und mit ca. 400 g Wasser (zur Verhütung von Verharzungen) ½—¾ Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt; die gelbrothe Flüssigkeit wird alsdann auf ein kleines Volumen eingedampft. Währenddessen scheiden sich grüngelb schillernde, glänzende Blättchen aus, welche abfiltrirt und aus 90-procentigem heissen Alkohol mehrmals umkrystallisirt werden. Sie bilden alsdann kleine, flimmernde Nädelchen von gelbgrüner Farbe und hohem Fettglanze, die in heissem Wasser und kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich sind, hingegen leicht in heissem Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton. Der Schmelzpunkt liegt bei 180°.

0.2091 g Sbst.: 0.4288 g CO_2, 0.0659 g H_2O. — 0.1696 g Sbst.: 11.6 ccm N (20°, 768 mm). — 0.1741 g Sbst.: 0.0956 g AgBr.

$C_{16}H_{11}BrO_2N_2$. Ber. C 55.98, H 3.21, N 8.16, Br 23.32.
Gef. » 56.15, » 3.44, » 7.91, » 23.37.

Da die Substanz in Kalilauge löslich ist und mit Salzsäure übersättigt nur sehr schwach Kohlensäure entwickelt, so wurde ihr obige Constitution zugeschrieben.

2. Verbindung. $C_6H_5.NH.C.CO$
‖ >O .
Br.C.C:N.C_6H_5

Bei der wiederholten Darstellung der vorigen Verbindung wurde neben dieser auch eine dunkler gefärbte Substanz erhalten, die aus Wasser in langen, sehr dünnen, braunen Nädelchen krystallirte. Schmp. 188°.

0.1685 g Sbst.: 0.3464 g CO_2, 0.0512 g H_2O. — 0.1620 g Sbst.: 11.1 ccm N (16°, 763.5 mm). — 0.1801 g Sbst.: 0.0970 g AgBr.

$C_{16}H_{11}BrN_2O_2$. Ber. C 55.98, H 3.21, N 8.16, Br 23.32.
Gef. » 56.06, » 3.35, » 8.06, » 23.01.

Die in Kalilauge lösliche Substanz entwickelt beim Uebersättigen mit Salzsäure reichlich Kohlendioxyd, weshalb obige Configuration angenommen wurde.

3. Verbindung (symmetrisch). $C_5H_5.NH.\ddot{C}.CO$ / $Br.\ddot{C}.CO$ >$N.C_6H_5$.

Versuche, das Dibrommaleïnsäureanhydrid und sein Chloranalogon auf Anilin einwirken zu lassen, sind, soweit die Literatur durchgesehen wurde, bis jetzt noch nicht ausgeführt worden.

Es wurde folgendermaassen verfahren: 2.56 g Dibrommaleïnsäureanhydrid[1]) wurden bei Eiskühlung mit 2—2.3 g Anilin behandelt. Nach Beendigung der Reaction und nach mehrstündigem Erwärmen, wobei die gelbe Masse einen rothbraunen Ton annahm, wurde das mit Alkohol erhitzte Gemisch filtrirt. Das Filtrat bestand meist aus bromwasserstoffsaurem Anilin, während der orangefarbige Niederschlag, aus Alkohol umkrystallisirt, obige Verbindung war. Es sind orangegoldene Blättchen, die bei 192° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen, in siedendem Alkohol und Aether leicht löslich und leicht sublimirbar sind.

0.1677 g Sbst.: 0.3433 g CO_2, 0.0572 g H_2O. — 0.1706 g Sbst.: 21.6 ccm N (21°, 768.1 mm). — 0.1343 g Sbst.: 0.0740 g AgBr.

$C_{16}H_{11}BrN_2O_2$. Ber. C 55.98, H 3.21, N 8.16, Br 23.32.
Gef. » 55.82, » 3.78, » 7.89, » 23.45.

Da diese Substanz sich in Kalilauge nicht löste, so wurde daraus auf den symmetrischen Bau derselben geschlossen.

Anilidobrommaleïnsäureanhydrid, $C_6H_5.NH.\ddot{C}.CO$ / $Br.\ddot{C}.CO$ >O.

Diese Verbindung wurde beim Eindampfen der Mutterlauge der 1. und 2. Verbindung des Anilidobrommaleïnsäureanhydridanils erhalten. Hierbei schieden sich gelbe Blättchen aus, die aus Alkohol in kleinen, goldgelben Nädelchen auskrystallisiren und in Aether ziemlich löslich sind.

0.1612 g Sbst.: 0.2625 g CO_2, 0.0436 g H_2O. — 0.1795 g Sbst.: 8.0 ccm N (19°, 761 mm). — 0.1683 g Sbst.: 0.1180 g AgBr.

$C_{10}H_6BrNO_3$. Ber. C 44.77, H 2.61, N 5.22, Br 29.85.
Gef. » 44.44, » 3.05, » 5.10, » 29.83.

[1]) Diese Berichte 13, 736 [1880].

Bei dieser Substanz ist also keine Anilbildung, sondern nur Eliminirung des Bromatoms eingetreten.

Anilidochlormaleïnsäureanhydridanil.

1. Verbindung. $C_6H_5.NH.C.C{:}N.C_6H_5$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\|\quad >O$.
$\qquad\qquad\qquad Cl.C.CO$

Analog der vorher beschriebenen Bromverbindung wurden 3.7 g Dichlormaleïnsäure mit 7.4 g Anilin vereinigt. Die erhaltene Substanz krystallisirte aus heissem Alkohol in grün schillernden Nädelchen, die in Aceton und Chloroform, heissem Alkohol und Aether leicht löslich sind, schwer dagegen in Wasser und Schwefelkohlenstoff. Das Anilid beginnt bei 175° sich zu bräunen und geht bei 188° in eine braune Flüssigkeit über.

0.1858 g Sbst.: 0.4397 g CO_2, 0.0610 g H_2O. — 0.1788 g Sbst.: 14.1 ccm N (19.5°, 788.5 mm). — 0.1463 g Sbst.: 0.0720 g AgCl.

$C_{16}H_{11}ClN_2O_2$. Ber. C 64.43, H 3.69, N 9.39, Cl 11.91.
Gef. » 64.45, » 3.66, » 9.38, » 12.17.

2. Verbindung. $C_6H_5.NH.C.CO$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\|\quad >O$.
$\qquad\qquad\qquad Cl.C.C{:}N.C_6H_5$

Erhalten als Nebenproduct der ersten Verbindung, krystallisirt in gelben Blättchen, die bei 187° zu einer orangegelben Flüssigkeit schmelzen.

0.1612 g Sbst.: 0.3812 g CO_2, 0.0564 g H_2O. — 0.1500 g Sbst.: 12 ccm N (20°, 766 mm). — 0.1620 g Sbst.: 0.0749 g AgCl.

$C_{16}H_{11}ClN_2O_2$. Ber. C 64.43, H 3.69, N 9.39, Cl 11.88.
Gef. » 64.50, » 3.88, » 9.26, » 11.43.

3. Verbindung (symmetrisch). $C_6H_5.NH.C.CO$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad >N.C_6H_5$.
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad Cl.C.CO$

Das Anil dieser Constitution wurde anfänglich bei der Darstellung des späterhin beschriebenen Dianilidomaleïnsäureanhydrids dadurch erhalten, dass man Anilin von 50—60° Wärme auf Dichlormaleïnsäureanhydrid einwirken liess. Neben anderen dunkel gefärbten Substanzen, die sich leicht in Alkohol lösten, entstand auch eine dunkelgelbe Masse, die aus vielem Alkohol nach mehreren Stunden in durchsichtigen, bis 4 cm langen prismatischen Nadeln von orangerother Farbe auskrystallisirten, welche, zerrieben, ein gelbes Pulver bilden. Die Substanz schmilzt bei 190° unzersetzt zu einer hellrothen Flüssigkeit, die wieder unter 190° erstarrt. Als gute Lösungsmittel erwiesen sich Alkohol, Aether und Aceton, weniger gut Benzol und Ligroïn.

0.2150 g Sbst.: 0.5064 g CO_2, 0.0870 g H_2O. — 0.1985 g Sbst.: 15.7 ccm N (21.5°, 763.5 mm). — 0.1850 g Sbst.: 0.0912 g AgCl.

$C_{16}H_{11}ClN_2O_2$. Ber. C 64.43, H 4.69, N 9.38, Cl 11.91.
Gef. » 64.24, » 4.50, » 9.08, » 12.19.

Die Untersuchung der Constitution obiger 3 Anile wurde wie bei den Bromanaloga, durchgeführt.

Anilidochlormaleïnsäureanhydrid, $\begin{matrix} C_6H_5.NH.C.CO \\ Cl.C.CO \end{matrix} > O$.

Bei Darstellung des Anilidochlormaleïnsäureanhydridanils No. 1 blieben in der Mutterlauge gelbe Blättchen zurück, die durch Alkohol gereinigt wurden und bei 165° anfangen zu schmelzen; sie sind in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1575 g Sbst.: 0.3095 g CO_2, 0.0387 g H_2O — 0.1827 g Sbst.: 10.1 ccm N (20°, 761 mm). — 0.1634 g Sbst.: 0.1033 g AgCl.

$C_{10}H_6ClNO_3$. Ber. C 53.81, H 2.69, N 6.28, Cl 15.92.
Gef. » 53.59, » 2.73, » 6.36. » 15.64.

Anilidobrommaleïnsäureanhydriddianil,

$$\begin{matrix} C_6H_5.NH.C.C:N.C_6H_5 \\ \Vert \quad >O \\ Br.C.C:N.C_6H_5 \end{matrix} \quad (?).$$

Diese Verbindung, ein dritter Typus von theoretisch möglichen Einwirkungsproducten zwischen Dibrommaleïnsäure und Anilin, ist als ein Dianil des Anilidobrommaleïnsäureanhydrids anzusprechen, von dem sich auch drei Möglichkeiten voraussehen lassen. Welcher von diesen die vorliegende Verbindung entspricht, konnte nicht ermittelt werden, und die obige Formel ist willkürlich gewählt. Die Substanz entsteht als Nebenproduct bei der Darstellung des späterhin beschriebenen Dianilidomaleïnsäuredimethylesters; weshalb ihre Bildungsweise an jener Stelle gezeigt wird.

Sie ist in heissem Alkohol und Aceton ziemlich leicht löslich, in Wasser unlöslich. Das Dianil, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bildet orangerothe Blättchen, die bei 186° schmelzen.

0.1958 g Sbst.: 0.4597 g CO_2, 0.0700 g H_2O. — 0.1919 g Sbst.: 17.4 ccm N (21°, 765 mm). — 0.1725 g Sbst.: 0.0787 g AgBr.

$C_{22}H_{16}ON_3Br$. Ber. C 63.15, H 3.87, N 10.04, Br 19.23.
Gef. » 62.92, » 3.97, » 10.30, » 19.41.

Der Bromgehalt des Einwirkungsproductes von Anilin auf Dibrommaleïnsäure ist also in diesem Falle schon auf etwa 19 pCt. herabgesunken, und es gelang auch, noch einige wohl charakterisirte Nebenproducte zu fassen, bei denen der Halogengehalt noch um etwa die Hälfte geringer war. Da die Untersuchung dieser Substanzen ihre Einheitlichkeit erwies, so müssen also in

diesem Falle mindestens 2 Mol. Dibrommaleïnsäure an der Configuration des neuen Moleküls beteiligt sein. Diese hochmolekularen Verbindungen wurden jedoch als ausserhalb des Rahmens der Untersuchungen liegend, bis auf einige Beispiele nicht näher untersucht. Sie bilden intensiv braune oder braunroth gefärbte, in Alkohol leicht lösliche Pulver, die im Gegensatz zu den übrigen Verbindungen nur geringes Krystallisationsvermögen zeigen.

Trianilidomonobrom-dimaleïnsäureanhydriddianil,
$C_{38}H_{28}BrO_4N_5$,

bildet sich als Nebenproduct bei der Darstellung des später beschriebenen Dianilidomaleïnsäureanhydrids. Die Darstellung und Isolirung der Verbindung wird dort beschrieben werden.

Die gereinigte Substanz schmilzt bei 160°. Für ihre Zusammensetzung bestimmend ist der wiederholt festgestellte, ungewöhnlich niedrige Gehalt an Brom (11.46 pCt.) was einem Molekulargewicht von annähernd 700 entspricht. Die genauen Analysenzahlen sind folgende:

0.1900 g Sbst.: 0.4570 g CO_2, 0.0758 g H_2O. — 0.1904 g Sbst.: 16.2 ccm N (19°, 765 mm).

a) 0.1193 g Sbst.: 0.0321 g AgBr. b) 0.1864 g Sbst.: 0.0501 g AgBr.

$C_{38}H_{28}BrO_4N_5$. Ber. C 65.33, H 4.01, N 10.03, Br 11.46.
Gef. » 65.58, » 4.43, » 9.89, » a) 11.45, b) 11.44.

Die Zusammensetzung entspricht einer Bildungsweise im Sinne der Gleichung

$$2\,C_4Br_2O_3 + 5\,C_6H_5.NH_2 = C_{38}H_{28}BrO_4N_5 + 3\,HBr + 2\,H_2O.$$

Die zugehörige Chlorverbindung wurde bei der entsprechenden Darstellung des Dianilidomaleïnsäureanhydrids erhalten und färbt sich bei 120° braunschwarz.

0.1448 g Sbst.: 0.0300 g AgCl.

$C_{38}H_{28}ClO_4N_5$. Ber. Cl 5.40. Gef. Cl 5.12.

Weiterhin wurde eine Substanz analysirt, die bei der Darstellung des Dianilidoesters erhalten wurde von der Zusammensetzung 2 Dichlormaleïnsäureester + 4 Anilin — 3 Mol. Salzsäure — 2 Methylalkohol.

0.1477 g Sbst.: 0.0350 g AgCl.

$C_{34}H_{29}O_6N_4Cl$. Ber. Cl 5.86. Gef. Cl 5.69.

Dianilidomaleïnsäureanhydrid, $\begin{array}{l} C_6H_5.NH.C.CO \\ C_6H_5.NH.\ddot{C}.CO \end{array} > O$.

2.3 g Anilin von 60° wurden auf 2.56 g Dibrommaleïnsäureanhydrid gegossen. Unter starkem Erhitzen verwandelte sich das Reactionsproduct in eine braunschwarze, aufgeblähte Masse; kochte man diese mit vielem Alkohol, so blieb eine sehr geringe Menge kleiner, schmutzig-gelber Klumpen zurück. Diese wurden durch Erwärmen

mit stets neuen Mengen Alkohol gereinigt und schliesslich durch langes Kochen mit absolutem Alkohol und langsames Abkühlen umkrystallisirt. Die qualitative Analyse ergab, dass hier eine stark stickstoffhaltige und kaum noch bromhaltige Substanz vorlag.

a) 0.1026 g Sbst.: 0.0065 g AgBr. — b) 0.1350 g Sbst.: 0.0076 g AgBr.

$C_{16}H_{12}N_2O_3$. Ber. Br 0.00. Gef. a) Br 2.68, b) Br 2.30.

Die Substanz schmolz nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 226—230° und bildete goldgelbe, glänzende Blättchen, die aber immer noch nicht ganz rein und einheitlich waren, wie folgende Gesammtanalyse zeigte:

0.1216 g Sbst.: 0.3090 g CO_2, 0.0503 g H_2O. — 0.1607 g Sbst.: 13.4 ccm N (21°, 743 mm). — 0.1658 g Sbst.: 0.0086 g AgBr.

$C_{16}H_{12}N_2O_3$. Ber. C 68.57, H 4.29, N 10.00, Br 0.00.
Gef. » 68.61, » 4.59, » 9.30, » 1.34.

Die gefundenen Werthe kommen mithin den gesuchten sehr nahe, und es war klar, dass die gesuchte Verbindung in etwas verunreinigter Form vorlag. Und zwar liessen sich in dem gereinigten Reactionsproducte deutlich 3 Substanzen erkennen:

1. bromwasserstoffsaures Anilin, 2. eine braune Substanz, 3. eine gelbe Substanz.

Beim Behandeln mit vielem Wasser geht das Anilinbromhydrat in Lösung; die braune Substanz ist das vorher beschriebene Trianilidobromdimaleïnsäureanhydriddianil. Es entstand in weitaus grösserer Menge als die gesuchte Dianilidoverbindung (Substanz 3); diese beiden Verbindungen lassen sich nur sehr schwierig völlig voneinander trennen. Man erhält die gesuchte Verbindung in höherer Ausbeute, wenn man Substanzen und Gefässe vorwärmt und beim Vereinigen der Componenten kräftig rührt. Die entstandene rothbraune Masse wurde mit Wasser gewaschen, auf Thon getrocknet und alsdann durch Methylalkohol solange gereinigt, bis nur noch Spuren von Halogen nachweisbar waren. Nach weiterem 3-maligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, wobei die Substanz durch schnelles Abkühlen als gelbes Pulver ausfiel, zeigte sie sich völlig halogenfrei. Sie schmolz bei 231° zu einer rothen Flüssigkeit, wurde jedoch bei 228° schon dunkel. Das Anhydrid ist in heissen Lösungsmitteln beträchtlich löslicher als in kalten; ziemlich löslich in Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff; schwerer in Alkohol und Aether, wenig löslich in Benzol und Ligroïn.

0.1890 g Sbst.: 0.4739 g CO_2, 0.0800 g H_2O. — 0.1852 g Sbst.: 16.4 ccm N (18°, 759 mm).

$C_{16}H_{12}N_2O_3$. Ber. C 68.57, H 4.29, N 10.00.
Gef. » 68.40, » 4.69, » 10.28.

Nach vielen Versuchen ergab sich folgende Methode als vortheilhaft. 2.56 g Dibrommaleïnsäureanhydrid (oder 1.67 g Dichlor . . .) werden fein gepulvert mit 3.8 g Anilin von 100—120° unter Rühren übergossen und im Glycerinbade nach einiger Zeit auf 130—140° erhalten. Das schokoladenbraune Product wird wie vorher am Rückflusskühler mit Alkohol gekocht und gereinigt.

Dianilidomaleïnsäuredimethylester, $\begin{matrix} C_6H_5.NH.C.COOCH_3 \\ \ddot{} \\ C_6H_5.NH.C.COOCH_3 \end{matrix}$.

Neben den Versuchen mit dem Anhydrid der Dihalogenmaleïnsäuren wurden auch solche mit ihrem neutralen Ester unternommen in der Absicht, den Dianilidoester darzustellen und auf Indigo zu verarbeiten.

Nach vielfachen Versuchen wurden folgende Bedingungen eingehalten. 6.04 g Dibrommaleïnsäuredimethylester wurden mit 7.6 g siedendem Anilin übergossen und im siedenden Wasserbade längere Zeit erhitzt. Nach einigen Stunden hatte sich die Flüssigkeit in einen rothen Brei umgewandelt, der mit Aether aufgenommen wurde. Das entstandene bromwasserstoffsaure Anilin wurde abfiltrirt und das frei im Filtrate noch vorhandene Anilin mit salzsäurehaltigem Wasser entfernt. Wurde die ätherische Lösung verdampft, so blieb ein rothes Oel zurück, welches anfänglich für den gesuchten Ester gehalten und analysirt wurde. Das gleiche Product wurde aus der Dichlormaleïnsäure dargestellt, die sich jedoch nicht so reactionsfähig erwies, wie die Bromverbindung.

Analyse der aus dem Dichlormaleïnsäureester entstandenen Substanz:

0.2048 g Sbst.: 0.4287 g CO_2, 0.0995 g H_2O. — 0.2023 g Sbst: 11.6 ccm N (20°, 765.5 m). — 0.2424 g Sbst.: 0.1008 g AgCl.

Ester, $C_{18}H_{18}N_2O_4$. Ber. C 66.26, H 5.52, N 8.58, Cl 10.00.
Rothes Oel. Gef. » 57.00, » 5.39, » 6.64, » 10.28.

Es war somit klar, dass das rothe Oel nicht die gesuchte Verbindung war. Doch war sie darin enthalten.

Nach wiederholten Versuchen wurde so verfahren, dass man das Oel längere Zeit stehen liess; unterdessen wurde es dunkler, es schieden sich allmählich auch Krystalle aus in schönen, gelblichen Prismen. Andererseits kann man auch das Oel mit Aether behandeln und den gelben Niederschlag aus warmem Alkohol umkrystallisiren.

0.1846 g Sbst.: 0.4512 g CO_2, 0.0881 g H_2O. — 0.1644 g Sbst.: 11.8 ccm N (15.5°, 768.4 mm).

$C_{18}H_{18}N_2O_4$. Ber. C 66.26, H 5.52, N 8.58.
Gef. » 66.65, » 5.31, » 8.49.

Der reine Ester schmilzt bei 172° zu einer hellrothen Flüssigkeit, ist ziemlich löslich in heissem Alkohol, schwer in Aether; sehr gute Lösungsmittel sind Chloroform und Aceton.

Dianilidomaleïnsaures Natrium, $C_{16}H_{12}N_2O_4Na_2$.

2.81 g in Alkohol aufgeschlämmtes Dianilidomaleïnsäureanhydrid wurden mit Natriumalkoholat (durch Auflösen von 0.461 g Natrium in vielem Methylalkohol) übergossen und auf 60° erwärmt. Die durch geringe Zersetzungen meist etwas trübe Flüssigkeit wurde nach Filtration zur Prüfung auf etwa noch vorhandenes Anhydrid mit Wasser versetzt. Die alkoholische Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, wobei sich das Natriumsalz als reines, hellgelbes Salz abschied.

0.2622 g Sbst.: 0.1129 g Na_2SO_4.

$C_{16}H_{12}N_2O_4Na_2$. Ber. Na 13.46. Gef. Na 13.91.

Das gelblichweisse Salz löst sich leicht in Wasser sowie in vielem Alkohol.

Durch Kali- oder Natron-Lauge liess sich das Anhydrid nur schwierig aufspalten.

Dianilidomaleïnsäure, $\begin{array}{l} C_6H_5.NH.C.COOH \\ \quad\quad\quad\;\, \ddot{} \\ C_6H_5.NH.C.COOH \end{array}$.

Diese Säure von saurem und gleichzeitig basischem Charakter ist also in Alkalien wie in Mineralsäuren löslich. Zur Ueberführung des Natriumsalzes in die freie Säure ist deshalb ein Ueberschuss von Mineralsäuren zu vermeiden und besser (die schwächere) Essigsäure zu verwenden. 3.42 g einer Natriumsalzlösung werden mit 2.4 g 50-procentiger, reiner Essigsäure übergossen; sogleich fällt die Dianilidomaleïnsäure in gelbweissen Flocken aus; sie werden aus Alkohol umkrystallisirt.

0.1845 g Sbst.: 0.4351 g CO_2, 0.0809 g H_2O. — 0.1611 g Sbst.: 13.5 ccm N (19°, 759 mm).

$C_{16}H_{14}N_2O_4$. Ber. C 64.43, H 4.69, N 9.39.
Gef. » 64.30, » 4.90, » 9.24.

Der Schmelzpunkt der Säure ist unscharf, da sie sich bei ungefähr 140° orangeroth färbt und, einen Augenblick flüssig, sofort wieder fest wird. Ungefähr bei 175° tritt unter Bräunung Zersetzung ein; es liegt hier ein theilweiser Uebergang in das Anhydrid vor. Die Säure ist in Aceton sehr löslich, in Alkohol leicht, in Aether und Chloroform schwer löslich, noch schwerer in Wasser.

Dianilidomaleïnsaures Silber, $C_{16}H_{12}N_2O_4Ag_2$.

2.78 g dianilidomaleïnsaure Natriumlösung wurde mit 3.40 g wässrigen Silbernitrats behandelt. Der gut ausgewaschene, weisse Niederschlag wurde getrocknet und 0.2573 g Substanz verascht und geglüht.

Erhalten 0.1096 g Silber.

$C_{16}H_{12}N_2O_4Ag_2$. Ber. Ag 42.20. Gef. Ag 42.59.

Das Salz wird durch Belichtung dunkelbraun, ist nicht explosiv. Ferner giebt das Natriumsalz mit den meisten Metallsalzen, wie Calciumchlorid, Bleiacetat, Nickelsulfat etc., Fällungen.

1. Indigoblau aus Dianilidomaleïnsäure-dimethylester.

R. Blank[1]) konnte den Anilidomalonsäureester durch einfaches Erhitzen in den Indoxylsäureester überführen. Es war zu erwarten, dass auch der vorliegende Dianilidomaleïnsäureester auf gleiche Weise Ringschluss zu Indigo ergeben würde. Die Bedingungen hierzu konnten aber bis jetzt noch nicht gefunden werden; die Versuche werden noch fortgesetzt. Der Ringschluss konnte jedoch durch die Schmelze erzielt werden. Hierbei erleidet zweifellos das Molekül eine Reduction bezw. sogar eine vorübergehende Spaltung in zwei Moleküle Indoxyl, da der blaue Farbstoff sich erst beim Auflösen der Schmelze durch Oxydation an der Luft bildet.

In einem Silbertiegel wurden 0.5 g des Esters und ca. 2.5 g trocknes Kalihydrat über freier Flamme geschmolzen. Nach dem Erkalten wurde der Tiegelinhalt in Eiswasser gelöst, es trat Blaufärbung ein, die sich beim Durchleiten eines Luftstromes stark vermehrte. Die Ausbeute war bei dieser Arbeitsweise nur eine sehr geringe; immerhin war sie besser, als bei den anfänglichen Versuchen, im Glycerinbade bei 320° den Schmelzprocess auszuführen, da hierbei überhaupt keine Reaction eintrat. Die Versuche zur Erzielung besserer Ausbeute wurden nunmehr dadurch fortgesetzt, dass man den Ester mit Aetzkali und Alkoholat (nach Fabrik Heyden loc. cit.) in verschiedenen Mengenverhältnissen bei 250—300° verschmolz, ohne indessen ein günstigeres Resultat zu erzielen.

2. Indigoblau aus dianilidomaleïnsaurem Natrium.

Weit besser eignete sich zur Ueberführung des Dianilidomaleïnsäuredimethylesters und des dianilidomaleïnsauren Natriums eine Schmelze mit dem von der Gold- und Silber-Scheideanstalt empfohlenen

[1]) Diese Berichte 31, 1812 [1898].

Natriumamid. Durch die Liebenswürdigkeit des Hrn. Privatdocenten Dr. Arthur Rosenheim erhielten wir ein durchaus gutes Präparat genannter Firma (anfänglich führten die Versuche in Folge der schlechten Beschaffenheit von käuflichem Amid zu keinem Ziele).

In eine Retorte oder besser noch in ein starkwandiges Reagensglas mit Glasmantel, welche in ein Paraffinbad tauchen, giebt man 1.5 g fein gepulvertes, völlig trocknes Natriumamid, dem man eine geringe Menge Kaliumhydroxyd zufügt. Zweckmässig wird das Reagensglas schon vorher auf etwa 100° erwärmt und dann rasch bis auf 200° erhitzt. Innerhalb weniger Minuten trägt man alsdann unter stetem Rühren 0.5 g des Natriumsalzes ein; nach 5—6 Minuten ist die Schmelze gewöhnlich fertig; am sichersten ist es, wenn während dessen Proben gezogen werden; auch lässt sich das Ende der Reaction an einer verminderten Ammoniakgasentwickelung erkennen. Der fertigen Schmelze setzt man vorsichtig Wasser zu, da anderenfalls noch unverändertes Amid in Folge allzu heftiger Reaction mit Wasser das Gefäss zertrümmern würde. Das wie oben erhaltene Indigoblau wurde abgenutscht und darauf mit verschiedenen Reagentien gewaschen: zuerst mit verdünnter Salzsäure, darauf mit Wasser, Alkohol, Pyridin, dann wieder mit Alkohol und schliesslich mit Aether. Die anfänglich schmutzigblaue Farbe nahm durch das Waschen die kupferroth-blaue Farbe reinen Indigos an.

Der so erhaltene Indigo wurde nach verschiedenen Richtungen hin untersucht. In Paraffin löste er sich mit purpurrother Farbe, in Schwefelsäure mit gelbgrünem Tone, welcher beim Erwärmen durch Sulfonsäurebildung blau wurde. Der Dampf war feurig roth mit einem Stich in's Violette; die Indigolösung zeigte den charakteristischen Absorptionsstreifen in der Nähe der D-Linie.

Die Ausbeute an Indigo ist sehr variabel und meist noch wenig befriedigend. Sie hängt zweifellos von mancherlei Umständen und Zufällen ab, die bei der Kostbarkeit des Materials noch nicht festgestellt werden konnten.

Berlin, Organ. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule.

453. A. Jodlbauer und H. v. Tappeiner: Das photochemische Verhalten des Quecksilberoxalats (Eder'sche Lösung) bei Abwesenheit von Sauerstoff und bei Anwesenheit gewisser fluorescirender Stoffe.

(Eingegangen am 6. Juli 1905.)

In einer früheren Mittheilung[1]) wurde berichtet, dass nicht nur Zellen, sondern auch Enzyme und Toxine durch sehr geringe Zusätze gewisser Stoffe getötet, resp. unwirksam gemacht werden, wenn die Mischung Lichtstrahlen jener Wellenlängen, für welche diese Stoffe Absorption besitzen, ausgesetzt wird. Ohne diese Zusätze hatten dieselben Lichtstrahlen, wenigstens bei der angewandten geringen Intensität (zerstreutes Tageslicht) keine merkliche Wirkung. Die Erscheinung hat sich bisher nur bei jenen Substanzen gezeigt, welche die Fähigkeit besitzen, in wässrigen Lösungen, wenn auch in geringem Grade, zu fluoresciren; dabei ist die Reaction so fein, dass sie zur Entdeckung von Fluorescenz bei Stoffen geführt hat, welche bisher als nicht fluorescirend angesehen wurden[2]). Die Erscheinung wurde vorläufig bis zur Klärung ihrer Beziehungen zu Fluorescenz und Sensibilisirung als photodynamische bezeichnet[3]). Sie tritt nur bei Gegenwart von Sauerstoff auf, quantitative Versuche an Enzymen ergaben dies in aller Schärfe[4]). Dass es sich hierbei um eine Oxydation handelt, geht mit grosser Wahrscheinlichkeit aus folgenden Erfahrungen hervor:

1. Von einzelnen fluorescirenden Stoffen ist bekannt, dass sie Oxydationen im Lichte zu beschleunigen vermögen. Hierher gehört die Oxydation von Jodwasserstoff bei Gegenwart von Acridin oder Chinin (Pinnow[5])), die Oxydation der Fluoresceïne durch andere Fluoresceïne (O. Gros[6])), die Oxydation von Jodkalium bei Zusatz von Eosin oder Chinin (Straub), unsere Versuche über die Oxydation von Silber, Guajak, arsenige Säure, Benzylalkohol und Salicylaldehyd durch Erythrosin und andere fluorescirende Stoffe und die Oxydation von Eisenoxydul und β-Naphtol durch Resorufin (Edlefsen[7])).

---

[1]) H. v. Tappeiner, diese Berichte 36, 3035 [1903].

[2]) H. v. Tappeiner, Ueber das photodynamische und optische Verhalten der Antrachinone. Arch. f. klin. Med. 82, 217.

[3]) H. v. Tappeiner, Verhandlungen des XXI. Congresses für innere Medicin zu Leipzig, 1904.

[4]) A. Jodlbauer und H. v. Tappeiner, Die Betheiligung des Sauerstoffes bei der Wirkung fluorescirender Stoffe. Münch. med. Wochenschr. 26, 1904 und Archiv für klin. Med. 82, 522.

[5]) Diese Berichte 34, 2528 [1901]. [6]) Zeitschr. für physikal. Chem. 37, 156.

[7]) Münchener med. Wochenschr. 25, 26, 36 [1904].

2. Bei einer dieser Reactionen (Oxydation des Jodkaliums) hat die Untersuchung einer grossen Anzahl von fluorescirenden und nicht fluorescirenden Stoffen ergeben, dass die Beschleunigung bei allen Substanzen vermisst wird, denen die Eigenschaft, in wässriger Lösung zu fluoresciren, abgeht, wogegen sie vielen, jedoch nicht allen Stoffen eigen ist, welche diese Fähigkeit besitzen. (Jodlbauer und Tappeiner, a. a. O.) Die Jodkaliumreaction hat demzufolge viele Aehnlichkeit mit der photodynamischen Erscheinung.

Die Untersuchung, über welche hier nunmehr berichtet werden soll, behandelt die Frage, ob die Beschleunigung photochemischer Reactionen durch fluorescirende Stoffe nur auf Oxydationsprocesse beschränkt resp. in allen Fällen an die Gegenwart von Sauerstoff geknüpft ist, oder ob auch Reactionen, bei denen Sauerstoff nicht betheiligt ist, eine Beschleunigung erfahren. Die Reaction zwischen Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat ist nach den darüber vorliegenden Untersuchungen eine Reaction letzterer Art. Sie erschien uns daher zu Untersuchungen über die aufgeworfene Frage geeignet[1]). Wir haben dieselben nach 2 Richtungen vorgenommen:

1. Verhalten der Reaction bei Sauerstoffabwesenheit.
2. Verhalten der Reaction bei Zusätzen fluorescirender und nichtfluorescirender Stoffe.

I. Verhalten des Quecksilberoxalats (Eder'sche Lösung) bei Abwesenheit von Sauerstoff.

Die Reaction zwischen Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat unter Calomelbildung findet in merkbarer Weise nur im Lichte statt. Sie wurde zuerst von Eder[2]) zu photometrischen Zwecken näher untersucht. Die von ihm angegebene lichtempfindliche Lösung besteht aus einem Gemische von 2 Volumen einer 4-proc. Lösung von Ammoniumoxalat in Wasser mit 1 Volum einer wässrigen Lösung von 5 pCt. Sublimat (Eder'sche Lösung). Die Reaction verläuft nach Eder entsprechend dem Schema: $2HgCl_2 + C_2O_4(NH_4)_2 = Hg_2Cl_2 + CO_2 + 2NH_4Cl$. Durch physikalisch-chemische Untersuchung des Reactionsvorganges gelangte M. Roloff[3]) zur Annahme, dass derselbe sehr wahrscheinlich aufzufassen sei als die Reduction des Mercurioxalats in dissociirtem Zustande. Von zwei $\overset{++}{Hg}$-Ionen werden je ein Quantum

---

[1]) Die erste Mittheilung hierüber erfolgte Ann. für klin. Med. 82.

[2]) Ein neues chemisches Photometer mittels Quecksilberoxalat. Wiener Akad. d. Wissensch. 1879.

[3]) Zeitschr. für physikal. Chem. 13, 327.

Elektricität zu einem $\overline{C_2O_4}$-Ion transportirt und geben dort zwei neutrale CO_2-Moleküle, wogegen das gebildete $\overset{+}{Hg}$-Ion unter Vereinigung mit einem $\overline{Cl}$-Ion zu unlöslichem HgCl ausfällt. Von Roloff wurde ferner gefunden, dass Kohlensäure den Reactionsverlauf beschleunigt, wenn er dieses Gas vor und während der Belichtung durch die Lösung leitete. Er hält es für sehr wahrscheinlich, dass diese Wirkung der Kohlensäure auf einer optischen Sensibilisirung des Gemisches beruhe. Nach unseren folgenden Versuchen im Vacuum resp. bei Anwesenheit sauerstofffreier Gase ist die Wirkung der Kohlensäure in anderer Weise zu deuten. Die Versuche sind in käuflichen Gaswaschflaschen, aus einem Stück geblasen, angestellt, welche im Dunkelzimmer zu ca. ein Drittel mit je 30 ccm Eder'scher Lösung gefüllt und mittels einer gut wirkenden Quecksilberpumpe sorgfältig evacuirt resp. mit diversen Gasen gefüllt wurden. Nach dem Zuschmelzen wurden sie gleichzeitig dem zerstreuten Tageslichte an einem offenen Nordfenster ausgesetzt und nach einer gewissen Anzahl von Minuten wieder ins Dunkle gebracht, der Calomelniederschlag abfiltrirt und gewogen.

Versuchsreihe	Exposition in Minuten	Art der Füllung des Luftraumes, Niederschlag in mg				
		Kohlensäure	Wasserstoff	evacuirt	Luft atmosph.	Sauerstoff
1	5	64	69	78	—	—
2	5	75	50	56	—	—
3	5	73	86	64	4	1
4	30	—	—	—	19	5

Die Versuche ergaben folgendes: Die Abscheidung des Calomel im zerstreuten Tageslichte vollzieht sich in sauerstofffreien Räumen sehr viel rascher als in sauerstoffhaltigen. In Luft betrug die Abscheidung innerhalb 5 Minuten 4 mg, in Sauerstoff 1 mg, im Vacuum hingegen innerhalb derselben Zeit 66 mg (Mittelwerth), in Kohlensäure 71 mg, in Wasserstoff 68 mg. Diese Zahlen sind annähernd gleich, sodass die Auffassung, dass die Sauerstoffabwesenheit der bestimmende Factor ist, wohl berechtigt erscheint, insbesondere, wenn man im Auge behält, dass die Fehlerquellen bei dieser Versuchsanordnung grössere sind, als bei Versuchen mit Eder'scher Lösung in offenen Schalen resp. Reagensgläsern. Verschiedenheiten in Form und Glasstärke der Gaswaschflaschen sind auch bei sorgfältiger Auswahl nicht ganz zu vermeiden. Vor allem aber bedingt die verschiedene Form der Ausscheidung des Calomels — bald in zahlreichen

kleinen Flocken, bald in zusammengeballten, durch helle Zwischenräume getrennten Massen — Ungleichheiten der eintretenden Lichtmenge, welche bei der Geschwindigkeit, mit der die Reaction in dieser Anordnung abläuft, sich nicht auszugleichen vermögen.

Bezüglich der Abhängigkeit der Wirkung des Sauerstoffs von seiner Tension haben wir noch folgenden Versuch in Luft, in Sauerstoff unter 1 Atmosphäre und mit Sauerstoff unter 4 Atmosphären in starkwandigen Glasröhren angestellt, von denen die Letzte an eine Sauerstoffbombe angeschlossen war. Die drei Röhren wurden gleichzeitig ½ Stunde nebeneinander der Sonne ausgesetzt. Das Ergebniss war wie oben, in Luft wurde mehr Calomel gebildet als in Sauerstoff bei Atmosphärendruck; erhöhter Druck war ohne erkennbaren Einfluss.

	Luft 1 Atm.	Sauerstoff 1 Atm.	Sauerstoff 4 Atm.
Niederschlag in mg	69	21	24

Das Ergebniss lautet somit übereinstimmend: Die Eder'sche Reaction verläuft in luftleeren, resp. mit sauerstofffreien Gasen gefüllten Räumen sehr viel rascher als in solchen, welche Sauerstoff enthalten.

Eine Erklärung dieses Ergebnisses zu geben, soll hier nicht versucht werden. Es dürfte wohl zunächst zu ermitteln sein, ob und in welcher Weise der Sauerstoff an der Zusammensetzung des Reactionsgemisches Antheil nimmt. Wir haben uns vorerst damit begnügt, eine photochemische Reaction gefunden zu haben, zu deren Ablauf Gegenwart von Sauerstoff nicht bloss nicht nothwendig, sondern geradezu hemmend wirkt und sind dazu übergegangen, ihre Beeinflussung (Sensibilisirung) durch Zusätze zu studiren.

II. Verhalten des Quecksilberoxalats (Eder'sche Lösung) bei Zusätzen von fluorescirenden und nicht fluorescirenden Stoffen.

Von O. Gros[1]) sind bereits einige Versuche mitgetheilt, denen zufolge die Eder'sche Reaction durch Tetrabrom- resp. Tetrabromtetrachlor-Fluorescein beschleunigt wird. Er wurde zu diesen Versuchen durch die Beobachtung veranlasst, dass die Lichtempfindlichkeit (Oxydation) von Farbstoffen durch fremde Farbstoffe stark erhöht wird. Der Umstand, dass beide Vorgänge bisher nur an fluorescirenden Stoffen (Acridin, Fluoresceïne) beobachtet wurden, erschien uns auffällig und war die Veranlassung, eine grössere Anzahl von fluorescirenden und nichtfluorescirenden Stoffen zunächst bezüglich ihres Einflusses auf die Mercurioxalatreaction zu untersuchen.

Die Versuche waren in folgender Weise angeordnet:

[1]) Zeitschr. für physikalische Chem. 37, 188.

Runde Glasschalen mit ebenem Boden und senkrechter Wand von 9 cm Durchmesser und 4.5 cm Höhe wurden mit je 50 ccm Eder'scher Lösung und gemessenen Mengen (0.1—0.5 ccm) einer concentrirteren Lösung der Versuchssubstanz beschickt. Zwei Schalen in jeder Versuchsreihe blieben als Nullversuche ohne Zusatz. Sämmtliche Schalen wurden gleichzeitig in einer Reihe dicht neben einander dem zerstreuten Tageslichte eines Nordostfensters so lange ausgesetzt, bis in den zwei Nullproben, welche den Anfang und Schluss der Reihe bildeten, ein reichlicher Niederschlag von Calomel gebildet war.

Die Concentrationen der Versuchssubstanz in der Eder'schen Lösung waren $^1/_{1000}$—$^1/_{100000}$ molekular. Höhere Concentrationen erwiesen sich als ungeeignet, denn die Substanz wurde entweder durch die Eder'sche Lösung ausgefällt, oder sie absorbirte noch so stark, dass kein wirksames Licht in die tieferen Schichten der Lösung gelangen konnte, und der Calomelniederschlag dann häufig sogar geringer war, als in den Nullversuchen. Bei der Fluorindindisulfosäure und bei vielen nicht fluorescirenden Farbstoffen machte sich letzterer Umstand häufig selbst noch in Verdünnung bis zu $^1/_{100000}$ molekular geltend. Der Calomelniederschlag war in der Regel, wenn die Zusätze Farbstoffe waren, mehr oder weniger stark gefärbt und auch durch Auswaschen nicht farblos zu erhalten. Nur bei Fluorindindisulfosäure und Auramin war er rein weiss.

Fluoresceïnreihe — Natriumsalze.

	Niederschlag in mg						
Concentration des Farbstoffes	0	$^1/_{1000}$	$^1/_{2000}$	$^1/_{10000}$	$^1/_{20000}$	$^1/_{100000}$	0
Fluoresceïn	290	288	365	333	310	272	301
Tetrachlorfluoresceïn . . .	246	—	261	269	259	—	249
Tetrabromfluoresceïn . . .	246	582	656	554	521	380	249
Tetrajodfluoresceïn	220	—	242	220	217	220	222
Tetrachlortetrajodfluoresceïn .	267	258	260	248	257	260	266

Sonstige fluorescirende Stoffe.

	Niederschlag in mg				
Concentration des Zusatzes	0	$^1/_{1000}$	$^1/_{10000}$	$^1/_{10000}$	0
Dichloranthracendisulfosaures Natrium	86	97	99	108	85
2.7-Anthrachinondisulfosaures Natrium	37	323	297	127	37
Acridinchlorid	84	137	138	153	86
Benzoflavin	151	—	150	168	153
Phenosafraninchlorid	63	—	61	62	63
Fluorindindisulfosaures Natrium . .	67	—	29	50	67
γ-Phenylchinaldinchlorid	25	—	90	42	—
Harmalinchlorid	76	—	74	80	74
Chininsulfat	40	—	68	49	40
Aesculin	78	85	78	76	76

Resorufin, Toluylenroth, Nilblau, Rosindulinchlorid, Methylenblau, Chinolinroth, konnten nicht untersucht werden, weil sie durch die Eder'sche Lösung gefällt werden. Auch Acridin wird in Concentration von $^1/_{1000}$—$^1/_{10000}$ normal noch etwas ausgefällt, bei $^1/_{100000}$ nicht mehr.

Nicht fluorescirende Stoffe.

	Niederschlag in mg				
Concentration des Zusatzes	0	$^1/_{10000}$	$^1/_{100000}$	$^1/_{1000000}$	0
Pikrinsäure	67	23	52	66	66
Azobordeaux [By]	76	—	74	74	78
Benzopurpurin 4 B [By]	37	13	32	—	—
Azoblau [By]	67	—	60	64	—
Auramin	67	41	72	—	67
Krystallviolett	67	53	62	67	—
Fuchsin	76	—	74	—	78
Pararosolsäure, neutralisirt	63	59	61	—	—
Rosolsäure, neutralisirt	63	54	64	—	—
Tetranitrofluoresceïn	151	55	122	149	153
Indigocarmin	151	116	149	—	153
Alizarinblaubisulfit	44	—	42	43	—
Aethylroth	77	70	71	—	76

Die in den vorstehenden Tabellen zusammengestellten Versuche führen zu folgenden Ergebnissen:

1. Die untersuchten, nicht fluorescirenden Stoffe waren sämmtlich ohne wahrnehmbaren beschleunigenden Einfluss auf die Reaction. Auch das den Fluoresceïnen constitutiv nahestehend, nicht bemerkbar fluorescirende Tetranitrofluoresceïn[1]) und die photographischen Sensibilisatoren Alizarinblaubisulfit und Aethylroth waren unwirksam. In dieser Hinsicht verhalten sich nach den bisherigen Beobachtungen photodynamische Erscheinung, Jodkaliumreaction und Mercurioxalatreaction völlig gleich.

2. Unter den fluorescirenden Stoffen erwiesen sich als Sensibilisatoren Fluoresceïn und seine Chlor-, Brom- und Jod-Derivate, ferner Anthracen- und Anthrachinon-Disulfosäure, Acridin, Benzoflavin, Phenylchinaldin und Chinin, vielleicht auch Aesculin. Unwirksam waren Phenosafranin, Fluorindindisulfosäure, Methylenblau und Harmalin. Die Ausnahmen sind somit hier zahlreicher als bei der Wirkung der fluorescirenden Stoffe auf Zellen, Enzyme und Jodkalium.

[1]) R. Meyer, Zeitschr. für physikal. Chem. 24, 468. Wir verdanken das Präparat der freundlichen Zusendung des Autors.

Auch bezüglich der Stoffe, welche die intensivste Wirkung zeigen, besteht Verschiedenheit. Besonders auffallend ist dies in der Fluoresceïnreihe. Die Wirkung auf Zellen, Enzyme und Jodkalium nimmt zu in folgender Reihenfolge: Fluoresceïn, Tetrachlor-, Tetrabrom-, Tetrajod-, Tetrachlortetrajod-Fluoresceïn. In der Wirkung auf das Mercurioxalat aber überwiegt Tetrabromfluoresceïn alle anderen bedeutend und Tetrajod- und Tetrachlortetrajod-Fluoresceïn stehen an Wirkung noch hinter dem Fluoresceïn und dem Tetrachlorfluoresceïn. Ob dieses Verhalten mit der bereits von Gros bei Erythrosin beobachteten Erscheinung im Zusammenhange steht, dass das entstehende Quecksilberchlorür gerade diese Farbstoffe so stark absorbirt, dass die Filtrate in allen Concentrationen (mit Ausnahme der $^1/_{2000}$ normalen) farblos waren, muss dahingestellt bleiben. Als alleinige Ursache dürfte sie wohl nicht anzusehen sein.

Wir haben schliesslich auch das Verhalten von fluorescirenden und nicht fluorescirenden Substanzen auf die Eder'sche Reaction in sauerstofffreiem Medium (Wasserstoffatmosphäre) in der Anordnung, welche bereits oben beschrieben wurde, untersucht. Die Versuche sind im zerstreuten Tageslicht zur Mittagszeit im Sommer an verschiedenen Tagen angestellt, da gleichzeitig nur ein Zusatzstoff untersucht werden konnte. Jede Versuchsreihe wurde abgebrochen, sobald in den Nullversuchen der Niederschlag gut wägbar erschien, wozu je nach der Lichtintensität $^1/_2$—3 Minuten erforderlich waren.

	Niederschlag in mg Wasserstoffatmosphäre			
Concentration des Zusatzes	0	$^1/_{10000}$	$^1/_{100000}$	0
Fluoresceïn	101	197	250	96
Tetrabromfluoresceïn	53	279	439	48
Tetrachlortetrajodfluoresceïn	53	39	96	47
Phenosaphraninchlorid	63	—	52	63
Aethylroth	77	69	70	76

Die Fluoresceïne (Natriumsalze) wirken demnach auch in Wasserstoffatmosphäre sensibilisirend auf die Eder'sche Reaction. Der Einfluss des Tetrachlortetrajodfluoresceïn ist deutlicher als bei Gegenwart von atmosphärischer Luft. Weit voran aber steht auch hier das Eosin. Die Eder'sche Reaction in sauerstofffreiem Medium (Wasserstoffatmosphäre) kann durch einen Zusatz von Eosin ausserordentlich empfindlich gemacht werden. Es ist überraschend, zu sehen, wie das Calomel fast im Momente, als die Flasche an das Tageslicht gebracht wird, in dicken Wolken auszufallen beginnt, während es in Wasserstoff allein $^1/_2$—$2^1/_2$ Minuten dauert, bis die Ausscheidung deutlich flockig ist. Die Erscheinung, dass das Maximum

der Sensibilisirung in der sauerstofffreien Anordnung bei $^1/_{100000}$ liegt, in den Versuchen mit offenen Schalen bei $^1/_{2000}$, steht wahrscheinlich mit dem frühen Abbrechen der Versuche und der Adsorption des Farbstoffes in Verbindung. Phenosaphranin und Aethylroth waren auch in Wasserstoffatmosphäre unwirksam.

---

454. Franz Kunckell: Ueber die *p*-Chloracetylphenoxylessigsäure und den *p*-Chloracetylphenylessigsäureäthylester.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium Rostock.]

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 10. Juli 1905.)

Vor Jahren[1]) ist es mir mit Hülfe der Friedel-Crafts'schen Synthese gelungen, aus Acetanilid das *p*-Amidoacetophenon darzustellen. Später erhielt ich auf dieselbe Weise aus Phenacetin das Oxyaminoacetophenon[2]). Seit einiger Zeit studire ich die Einwirkung von Säurechloriden resp. Halogensäurechloriden auf aromatische Säuren und deren Ester. Bisher ist es mir noch nicht gelungen, eine Acetyl- oder Chloracetyl-Gruppe in die Benzoësäure einzuführen, dagegen geht diese Reaction mit Phenoxylessigsäure und Phenylessigsäure und noch leichter mit den Estern der Letzteren vor sich. Die

p-Chloracetylphenoxyl-essigsäure,
$(ClCH_2.CO.C_6H_4.OCH_2.COOH)$

erhielt ich auf folgende Weise leicht.

In ein Gemisch von 5 g Phenoxylessigsäure, 15 g Chloracetylchlorid und 20 g Schwefelkohlenstoff trug ich in kurzer Zeit (2 Minuten) 25 g pulverisirtes Aluminiumchlorid ein. Die Reaction trat sofort ein und die ganze Masse wurde bröcklich fest. Jetzt setzte ich den Kolben in heisses Wasser und unterstützte so die Reaction; das Wasser muss ziemlich kochend sein. Nach ungefähr einer halben Stunde verflüssigt sich ein Theil der Reactionsmasse und dies ist das Zeichen, dass die Reaction vor sich gegangen ist. Nun giesst man das zähflüssige Product auf Eis, giebt etwas Salzsäure hinzu und lässt einige Zeit stehen. Die gelbbraune, bröcklige Masse wird dann abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Nach der ersten Krystallisation zeigen die weissen Blättchen einen Schmp. von 128—137° (ungefähr), nach der zweiten Krystallisation ist der Geruch nach Phenoxylessigsäure vollkommen verschwunden und der Schmp. liegt bei 146—147°. Die *p*-Chloracetylphenoxylessigsäure löst sich leicht in Chloroform, Alkohol und Aether, schwerer in Wasser und krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen. Schmp. 146—147°.

[1]) Diese Berichte 33, 2644 [1900]; 33, 2641 [1900].
[2]) Diese Berichte 34, 124 [1901].

0.2070 g Sbst.: 0.1287 g AgCl.

$C_{10}H_9O_4Cl$. Ber. Cl 15.53. Gef. Cl 15.59.

Die Säure löst sich leicht in Natron- und Kalilauge und lässt sich mit Lauge titriren (Indikator Phenolphtaleïn). Versetzt man eine alkoholische Lösung der Säure mit ammoniakalischer Silbernitratlösung, so scheidet sich das Silbersalz sofort gallertartig aus; nach einiger Zeit färbt sich das Salz dunkel. Das Kupfersalz, $(ClCH_2.CO.C_6H_4.O.CH_2.COO)_2Cu$, entsteht durch Kochen einer wässrigen Lösung der Säure mit Kupfercarbonat. Das Salz löst sich mässig schwer in Wasser und scheidet sich aus diesem Lösungsmittel in weissblauen Flocken aus. Vor der Analyse wurde das Salz bei 105° getrocknet.

$C_{20}H_{16}O_8Cl_2Cu$. Ber. Cu 12.2. Gef. Cu 11.8.

Während die Bildung obiger Säure nur durch äussere Wärmezufuhr vor sich geht und von mancherlei Zufälligkeiten abhängig ist, vollzieht sich die Umsetzung zwischen Phenylessigsäureäthylester und Chloracetylchlorid im Beisein von Aluminiumchlorid leicht und glatt.

p-Chloracetylphenyl-essigsäureäthylester, $(ClCH_2.CO.C_6H_4.CH_2.COOC_2H_5)$.

Zur Darstellung dieses Esters liess ich auf eine Lösung von 7 g Phenylessigsäureäthylester, 15 g Chloracetylchlorid und 25 g Schwefelkohlenstoff, 25 g pulverisirtes Aluminiumchlorid, das in kleinen Portionen zugegeben wurde, einwirken. Sofort trat Reaction ein und die Lösung färbte sich gelbbraun. Nach 2 Stunden war die Reaction beendet, das ganze Aluminiumchlorid war ohne Wärmezufuhr in Lösung gegangen und die Masse hatte sich in zwei Schichten getheilt. Die obere Schicht, die Schwefelkohlenstoff und überschüssiges Chloracetylchlorid enthielt, wurde abgegossen. Die untere dickflüssige, dunkelbraune Lösung wurde auf Eiswasser gegossen, dem etwas Salzsäure zugegeben war. Die Zersetzung der Aluminiumdoppelverbindung ging heftig vor sich. Das so entstandene gelbbraune Oel wurde nach längerem Stehen unter Wasser ziemlich fest und zeigte auf der Oberfläche Krystallnadeln. Die halbölige Masse hinterliess auf Thontellern schöne Nadeln, die aus einem Gemisch von Aether und Petroläther rein weiss wurden.

Der Ester ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, aber unlöslich in Wasser und Petroläther. Schmp. 56—58°.

0.1482 g Sbst.: 0.3287 g CO_2, 0.0788 g H_2O. — 0.1662 g Sbst.: 0.0956 g AgCl.

$C_{12}H_{13}O_3Cl$. Ber. C 59.9, H 5.5, Cl 14.7.
Gef. » 60.5, » 5.9, » 14.3.

Die Verbindung krystallisirt aus Aether, dem man nach Auflösung der Substanz etwas Petroläther zusetzt, in langen, weissen Nadeln. In kalter Lauge löst sich die Substanz nicht auf, beim Kochen tritt Verseifung ein, und die Lösung färbt sich intensiv gelb.

Bedeutend leichter als der Phenylessigsäureäthylester geht die Reaction mit der freien Säure vor sich, nur ist das Einwirkungsproduct schwerer zu reinigen. Nicht nur Halogensäurechloride, sondern auch Säurechloride oder Bromide sind mit Erfolg anwendbar.

Im Verein mit Hrn. cand. chem. Alfred Klewitz habe ich die Untersuchung weiter ausgedehnt und werde bald eingehender über dieses Gebiet berichten. Hinzufügen möchte ich noch, dass nicht nur aliphatische Säurechloride, sondern auch aromatische diese Reaction eingehen und ebenso nicht nur Phenylessigsäure, sondern auch Säuren mit längerer Seitenkette leicht reagiren. Alle diese Substanzen habe ich in den Rahmen der Untersuchung aufgenommen.

Rostock, 8. Juli 1905.

---

455. Arthur Stähler und Bruno Denk: Zur Kenntniss der Zirkonhalogenverbindungen.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. Juli 1905.)

Im vorigen Jahre[1]) brachten wir die Mittheilung, dass das Zirkontetrajodid entgegen den Angaben von Dennis und Spencer[2]) in seinen Eigenschaften sich eng an das Zirkon-Chlorid und -Bromid anschliesst. So bildete es mit Wasser leicht ein Oxyjodid $ZrOJ_2.8H_2O$[3]) und wurde durch Alkohol zum Theil in Zirkonsäure und Jodäthyl verwandelt. Ganz analoge Beobachtungen sind von anderer Seite[4]) beim Chlorid und Bromid gemacht worden. Die vorliegende Arbeit[5]) betrifft nun vornehmlich das Verhalten der drei Zirkonhalogenide gegen Ammoniak.

I. Zirkonchloridammoniak, $ZrCl_4.8NH_3$.

Matthews gab vor einigen Jahren[6]) an, dass das feste Zirkonchlorid bei gewöhnlicher Temperatur 2 Mol. Ammoniak, bei höherer

---

[1]) Diese Berichte 37, 1135 [1904]. [2]) Chem. Centralblatt 1896 II, 651.

[3]) Bei der Darstellung des Oxyjodids aus dem Hydroxyd konnte ferner bisweilen auch die Bildung eines unlöslichen Oxyjodids bemerkt werden, das wahrscheinlich ein Analogon des von Ruer (Zeitschr. für anorgan. Chem. 43, 292 [1905]) neuerdings beschriebenen Zirkonmetachlorids ist. Der Körper wurde jedoch nicht näher untersucht.

[4]) Venable und Baskerville, Chem. Centralblatt 1898 II, 87 u. a. m.

[5]) Vergl. Bruno Denk, Dissertation. Berlin 1905.

[6]) Journ. Am. Chem. Soc. 20, 815—840 [1898]; Chem. Centrallblatt 1899 I, 15.

Temperatur dagegen 4 Mol. addire. In ätherischer Lösung erhielt er das Product $ZrCl_4.8NH_3$.

Die erstere, den Erwartungen widersprechende Beobachtung veranlasste uns zu einer Wiederholung des Versuches.

Das Zirkontetrachlorid wurde unter Anwendung desselben Apparates wie bei der Darstellung des Tetrajodids durch Erhitzen von Zirkoncarbid bezw. metallischem Zirkonium im Chlorstrom gewonnen. Nur das in den Kugeln angesammelte Sublimat wurde zur Weiterverarbeitung verwendet.

0.2716 g Tetrachlorid wurden in einem U-Rohr bei gewöhnlicher Temperatur (ca. 16°) im Ammoniakstrome bis zur Gewichtsconstanz behandelt, was nach ungefähr 12 Stunden eintrat. Die Substanz erwärmte sich beim Eintreten der Reaction sehr stark und wurde deshalb durch kaltes Wasser gekühlt.

Die Gewichtszunahme entsprach einem Gehalt von 36.72 pCt. NH_3. Ber. für $ZrCl_4.8NH_3$: 36.91 pCt. NH_3.

Zur Analyse wurde das Ammoniakproduct unter verdünnter Schwefelsäure gelöst und dann in aliquoten Theilen Zirkon, Chlor und Ammoniak bestimmt.

0.1993 g Sbst.: 0.0675 g ZrO_2. — 0.07974 g Sbst.: 0.1219 g AgCl. — 0.09609 g Sbst.: neutral. 20.71 ccm $^1/_{10}$-*n*. HCl.

$ZrCl_4.8NH_3$.	Ber. Zr 24.61,	Cl 38.48,	NH_3 36.91.
	Gef. » 25.04,	» 37.80,	» 36.64.

Das Zirkonchloridammoniak stellt ein weisses, lockeres Pulver dar, das an der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht und leicht Ammoniak abgiebt. Mit Wasser zischt es heftig auf unter Bildung von Zirkonhydroxyd und Ammoniumchlorid.

Um zu untersuchen, wieviel Ammoniak das Tetrachlorid bei höherer Temperatur aufzunehmen vermag, leiteten wir über das im U-Rohr befindliche Zirkonchlorid Ammoniak unter allmählicher Steigerung der Temperatur, bis eben Zersetzung eintrat (232°). Die Ammoniakbestimmung lieferte folgendes Ergebnis:

0.2658 g Sbst.: 29.47 ccm $^n/_{10}$ HCl.

$ZrCl_4.4NH_3$.	Ber.	NH_3	22.63.
$ZrCl_4.3NH_3$.	»	»	17.99.
	Gef.	»	18.85.

II. Zirkonbromidammoniak, $ZrBr_4.10NH_3$.

Matthews (l. c.) hat durch Einwirkung von Ammoniak auf die ätherische Lösung des Zirkonbromides ein Product $ZrBr_4.4NH_3$ erhalten. Die Einwirkung in trockenem Zustande ist bisher noch nicht untersucht worden.

Das Zirkontetrabromid wurde dargestellt durch Ueberleiten von Bromdämpfen im Kohlensäurestrom über zur Rothglut erhitztes Zirkoncarbid bezw. metallisches Zirkonium. Nach einmaligem Umsublimiren wurde es als ein weisses, wohl krystallisirtes Pulver erhalten.

0.2152 g Sbst.: 0.0664 g ZrO_2, 0.3905 g AgBr.

$ZrBr_4$.	Ber. Zr 22.09,	Br 77.91.
	Gef. » 22.81,	» 77.22.

Ueber 0.8328 g $ZrBr_4$ wurde bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak bis zur Gewichtsconstanz (12 Stunden) geleitet, wobei sich eine Zunahme von 0.3280 g ergab. Dies entspricht einem Gehalt von 28.26 pCt. NH_3. (Ber. für $ZrBr_4 . 10NH_3$: 29.29 pCt. NH_3).

Bei allen folgenden Versuchen, die mit jedesmal neu hergestelltem Tetrabromid auf dieselbe Weise ausgeführt wurden, zeigte sich, dass das Zirkonbromid bei gewöhnlicher Temperatur (ca. 16°) mehr Ammoniak zu binden vermag, als das Chlorid unter denselben Bedingungen.

Die Ausführung der Analysen geschah wie beim Chlorid.

1. 0.1662 g Sbst.: 0.0360 g ZrO_2. — 0 1717 g Sbst.: 0.2186 g AgBr. — 0.1330 g Sbst.: 21.92 ccm $^1/_{10}$-*n* HCl.

2. 0.09458 g Sbst.: 0.0212 g ZrO_2, 0.1199 g AgBr, 15.93 ccm $^1/_{10}$-*n* HCl.

3. 0.10552 g Sbst.: 0.0240 g ZrO_2, 0.1360 g AgBr, 17.34 ccm $^1/_{10}$-*n* HCl.

$ZrBr_4 . 8NH_3$.	Ber.	Zr 16.60,	Br 58.82,	NH_3 24.88.
$ZrBr_4 . 9NH_3$.	Ber.	» 16.09,	» 56.78,	» 27.15.
$ZrBr_4 . 10NH_3$.	Ber.	» 15.62,	» 55.09,	» 29.29.
	Gef. I	» 16.81,	» 54.85,	» 27.94.
	Gef. II	» 16.00,	» 54.18,	» 28.02.
	Gef. III	» 16.57,	» 53,95,	» 28.63.

Das Zirkonbromidammoniakproduct stellt ein weisses, sehr hygroskopisches Pulver dar, das an der Luft stark Ammoniak abgibt und mit Wasser unter Zischen reagirt.

Obige Analysen sprechen für ein Product von der Zusammensetzung $ZrBr_4 . 10NH_3$. Auch hier war der Beginn der Reaction jedesmal mit einer starken Wärmeentwicklung verbunden, weshalb die U-Röhre mit Wasser von Zimmertemperatur (ca. 16°) gekühlt wurde.

Wenn über das bis zur Gewichtsconstanz mit Ammoniakgas behandelte Tetrabromid nur ganz kurze Zeit trockne Luft geleitet wurde, so wurde der Prozentsatz an Brom kaum höher, und auch der des Zirkons und Ammoniaks veränderte sich nur sehr wenig.

III. Zirkontetrajodid, ZrJ_4.

Die Darstellung dieses Körpers ist in der früheren Mittheilung ausführlich beschrieben worden. Wir können hier noch Folgendes hinzufügen. Das bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Zirkonium

oder Zirkoncarbid erhaltene rohe Zirkonjodid wurde zur Entfernung des freien Jods mit Benzol geschüttelt. Ein Mangel dieses Verfahrens war nun die Einschliessung geringer Mengen organischer Substanz, die sich nicht mehr auswaschen liessen. Wir versuchten daher das freie Jod auf trocknem Wege durch Sublimation zu entfernen.

Das auf die früher beschriebene Art dargestellte und vom Jodwasserstoff befreite Gemenge von Zirkontetrajodid und Jod wurde in eine Glasröhre gebracht, welche mittels Schliffes in eine metallisches Kalium enthaltende Vorlage eingefügt war. Nach erfolgtem Evacuiren mittels einer Quecksilberluftpumpe wurde das Gemenge vier Tage der Temperatur von 100° ausgesetzt. In den ersten drei Tagen entwich freies Jod. In der Röhre blieb eine zusammengebackene, hart klingende, rothbraune Masse zurück, die sich durch festes Anschlagen an die Glaswände theilweise zerkleinern liess.

Die Analysen ergaben, auch bei wiederholten Versuchen, stets einen Procentgehalt von ca. 89 pCt. Jod und ca. 11 pCt. Zirkon.

Ganz ähnlich verlief das Erhitzen im Kohlensäurestrom. Auch hier entwich zunächst freies Jod bis zu einem bestimmten Gleichgewichtszustande.

Das durch Jod verunreinigte Rohproduct wurde in ein Jenaer U-Rohr gebracht und ca. 20 Stunden im trocknem Kohlensäurestrom bei ungefähr 80° gehalten. Nach Herausnahme einer Portion zur Analyse wurde die Temperatur allmählich gesteigert. Bei 188° schmolz die im U-Rohr befindliche Substanz.

Sowohl die vorhergehende Analyse als auch die der geschmolzenen Substanz stimmte auf einen Procentgehalt von ca. 89 pCt. Jod und ca. 11 pCt. Zirkon.

Im Salpeterbade gerieth endlich die braune Flüssigkeit oberhalb 300° ins Sieden und verwandelte sich in einen schweren dunkelbraunen Dampf, der sich in der Vorlage zu einem rothbraunen Pulver verdichtete, dessen Jodgehalt ca. 91 pCt. und dessen Zirkongehalt ca. 9 pCt. betrug.

Die auffällige Constanz der Zusammensetzung obigen braunen Pulvers liess die Vermutung aufkommen, dass vielleicht eine molekulare Verbindung $ZrJ_4.J_2$ darin vorliege, für die sich ein Procentgehalt von 89.4 pCt. Jod und 10.6 pCt. Zirkon berechnet. Weitere Anhaltspunkte für diese Annahme konnten jedoch nicht gefunden werden.

Ausserdem bildeten sich nun neben dem geschmolzenen Rückstande schöne rosarothe Krystalle in geringer Menge, die ohne zu schmelzen flüchtig waren und sich in Wasser unter Zischen lösten. Voraussichtlich stellen Letztere reines Zirkontetrajodid dar, das übrigens äusserlich dem Zinntetrajodid sehr ähnelt. Leider waren die experimentellen Schwierigkeiten so grosse, dass auf eine Darstellung auf diesem Wege verzichtet wurde, zumal hierzu eine erhebliche Menge Ausgangsmaterial erforderlich gewesen wäre.

Zu den weiteren Versuchen wurde daher Zirkonjodid verwendet, das auf die früher beschriebene Art, d. h. durch Waschen mit Benzol gereinigt worden war.

IV. Zirkonjodid und Ammoniak.

Das Zirkonjodidammoniak durch Einleiten von gasförmigen Ammoniak in eine ätherische Lösung von Zirkonjodid herzustellen, erwies sich wegen der Unbeständigkeit derselben (siehe weiter unten) als nicht angängig. Es traten Schwankungen in den Analysenresultaten auf. Die meisten Bestimmungen wiesen auf ein Product $ZrJ_4 . 8NH_3$ hin.

Besser gestaltete sich die Einwirkung von flüssigem und gasförmigem Ammoniak auf das feste Jodid.

a) Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Zirkontetrajodid.

Etwa 1 g Zirkonjodid wurde mit 25 ccm flüssigen Ammoniaks bei 60° einige Zeit unter Umschütteln digerirt. Die Flüssigkeit färbte sich gelb und es bildete sich ein heller Niederschlag, der anfänglich flockig war, später aber dicht wurde. Nach dem Fortdunsten des überschüssigen Ammoniaks wurde noch kurze Zeit trockner Wasserstoff über die Substanz geleitet.

0.2326 g Sbst.: 0.0393 g ZrO_2, 0.2840 g AgJ. — 0.1754 g Sbst.: neutral. 20.01 ccm $^1/_{10}$-*n*. HCl.

$ZrJ_4.8NH_3$. Ber. Zr 12.34, J 69.13, NH_3 18.53.
Gef. » 12.49, » 65.97, » 19.49.

Ueber einen anderen Theil des so erhaltenen Productes wurde bei gewöhnlicher Temperatur noch so lange trockner Wasserstoff geleitet, bis sich nur noch ein schwacher Geruch nach Ammoniak bemerkbar machte.

0.3669 g Sbst.: 0.0569 g ZrO_2, 0.4680 g AgJ. — 0.2649 g Sbst.: 24.77 ccm $^n/_{10}$ HCl.

$ZrJ_4.8NH_3$. Ber. Zr 12.34, J 69.13, NH_3 18.53.
Gef. » 11.47, » 68.92, » 15.90.

Aus den Analysen geht hervor, dass die Addition des Ammoniaks beim Zirkonjodid nicht so glatt verläuft wie beim Chlorid und Bromid, was wohl auf die oben erwähnte Vorbehandlung mit Benzol zurückzuführen sein dürfte. Gemeinsam ist jedoch auch den Ammoniakabkömmlingen des Zirkontetrajodids die Eigenschaft, Ammoniak leicht abzugeben und begierig Feuchtigkeit aus der Luft anzuziehen.

b) Einwirkung von Ammoniakgas auf Zirkonjodid.

Ueber eine gewogene Menge Zirkontetrajodid wurde in einer U-Röhre bei Zimmertemperatur (22°) Ammoniak geleitet. Unter starker Erwärmung blähte sich die Substanz auf und nahm eine hellgraue Farbe an. Es musste daher mit Wasser von Zimmertemperatur gekühlt werden. Nachdem Gewichtsconstanz eingetreten war, wurde längere Zeit trockner Wasserstoff und dann zur Verdrängung des Letzteren trockene Luft hindurch geleitet. Derselbe Versuch wurde bei 100° und 150° wiederholt.

22°: 1.9234 g Subst. Zunahme 0.4134 g.

$ZrJ_4.8NH_3$. Ber. NH_3 18.53. Gef. NH_3 17.69.

100°: Zunahme 0.3914 g.

$ZrJ_4.7NH_3$. Ber. NH_3 16.95. Gef. NH_3 16.91.

150°: Zunahme 0.3406 g.

$ZrJ_4.6NH_3$. Ber. NH_3 14.57. Gef. NH_2 15.05.

Bei ca. 200° trat Zersetzung ein und es verflüchtigte sich Jodammonium. Die Ammoniakanalyse der Substanz bei eben beginnender Zersetzung ergab folgendes Resultat:

0.2211 g Sbst. neutralisirten 13.47 ccm *n.*-$^1/_{10}$ HCl.

$ZrJ_4.4NH_3$. Ber. NH_3 10.21. Gef. 10.36.

Ein anderer Theil der bei 200° im Ammoniakstrom behandelten Substanz wurde auf einem Schiffchen in einer Jenaer Röhre, die von einem Aluminiumblock umgeben war, erhitzt. Bei ca. 300° zeigte sich kein Sublimiren von Jodammonium mehr. Das Zirkonium wurde durch Glühen der Substanz im Platintiegel bestimmt.

0.0271 g Sbst.: 0.0205 g ZrO_2. — 0.0972 g Sbst. neutralisirten 3.44 ccm *n.*-$^1/_{10}$ HCl.

Gef. Zr 55.92, NH_3 6.02.

Bei dieser Temperatur war demnach die Verwandelung in Zirkonstickstoff noch nicht vor sich gegangen.

V. Allgemeine Ansicht über die Ammoniak-Additionsproducte.

Die bekannte Erscheinung, dass wasserfreie Chloride die Fähigkeit besitzen, Ammoniak aufzunehmen, ist bis in die neueste Zeit von ähnlichen Gesichtspunkten aus betrachtet worden, wie die Aufnahme von Krystallwasser in den sogenannten complexen Salzen. So stellt z. B. Reitzenstein[1]) in einer umfangreichen Tabelle Hydrate, Ammoniak- sowie Pyridin-Verbindungen zweiwerthiger Metalle vergleichsweise zusammen.

Joannis[2]) zeigte nun vor zwei Jahren, dass das Borchloridammoniak $BCl_3.6NH_3$ aufzufassen ist als ein Gemenge von Boramid bezw. Borimid und Chlorammonium, das leicht durch flüssiges Ammoniak, in welchem Chlorammonium löslich ist, zerlegt werden kann:

$$BCl_3.6NH_3 = 3B(NH_2)_3 + 3NH_4Cl,$$
$$2B(NH_2)_3 = B_2(NH)_3 + 3NH_3.$$

Ebenso bewiesen Blix und Wirbelauer[3]), dass das Siliciumchloridammoniak ein Gemenge von Siliciumchlorid und Chlorammonium ist:

$$SiCl_4.6NH_3 = Si(NH)_2 + 4NH_4Cl.$$

---

[1]) Zeitschr. für anorg. Chem. 18, 296, 1898.

[2]) Compt. rend. 13, II, 1106 [1902]. [3]) Diese Berichte 36, 4220 [1903].

In ähnlicher Art dürfte sich wohl eine grosse Zahl der bekannten Metallhalogen-Ammoniakverbindungen bei genauer Untersuchung aus dem Rahmen der bisher allgemein als complex angenommenen Ammoniakverbindungen herausschälen lassen. Mit Rücksicht auf die Analogie des Zirkonchlorids mit dem Siliciumchlorid war daher zu erwarten, dass die Zirkonhalogen-Ammoniakverbindungen höchst wahrscheinlich zu dieser Art von Verbindungen gehörten. In der That liess das Verhalten des Zirkonjodidammoniaks gegen flüssiges Ammoniak dies deutlich erkennen.

Es gelang nämlich, durch Auswaschen mit flüssigem Ammoniak aus dem Zirkonjodidammoniak eine grosse Menge Jodammonium zu extrahiren, wodurch der Zirkongehalt von anfänglich 12 pCt. auf ca. 45 pCt. stieg. Die Versuche wurden beim Jodid wegen Mangels an Material nicht fortgesetzt. Das Zirkonchlorid dürfte sich hierzu besser eignen, da es leichter in grösseren Quantitäten zu erhalten ist. Immerhin erscheint die Annahme berechtigt, dass das Zirkonjodidammoniak in der That ein Gemenge von Zirkonamid und Jodammonium ist:

$$ZrJ_4.8NH_3 = Zr(NH_2)_4 + 4NH_4J.$$

Aehnliche Schlüsse lassen sich übrigens auch für die Aminproducte ziehen, zumal auch bei dem Zirkonjodidäthylaminkörper durch Extraction mit Aethylamin eine analoge Beobachtung gemacht wurde wie beim Ammoniakproduct.

VI. Verhalten des Zirkontetrajodids gegen Amine.

Gegen Aethylamin verhielt sich das Zirkonjodid ähnlich wie gegen Ammoniak. Es trat unter heftiger Erwärmung Addition von etwa 6 Mol. Aethylamin ein.

Matthews (l. c.) fand, dass das Chlorid sowohl wie das Bromid 4 Mol. Amin aufnähme. Leider konnte bei dem Zirkonjodidäthylamin nur ein annäherndes Analysenergebnis erzielt werden, sodass diese Frage noch offen bleiben musste.

VII. Verhalten des Zirkonjodids gegen Aether: $ZrJ_4.4(C_2H_5)_2O$?

Nach Bedson[1]) tritt Aether leicht mit Titantetrachlorid $TiCl_4$ in Reaction unter Bildung eines schön krystallisirten Additionsproductes von der Zusammensetzung $TiCl_4.(C_2H_5)_2O$. Dieses ist sehr zersetzlich und geht leicht in die Verbindung $TiCl_3.(OC_2H_5)$ über. Ferner beobachtete Coldridge[2]), dass Stannichlorid $SnCl_4$ mit überschüssigem Aether ein Product $SnCl_4.2(C_2H_5)_2O$ bildet.

[1]) Bull. soc. chim. 24 (2), 368 [1895]; Ann. d. Chem. 180, 236].
[2]) Chem. Centralbl. 1890, I, 953.

Eine ähnliche Beobachtung wurde gemacht, als Zirkontetrajodid mit absolutem Aether zusammengebracht wurde. Es entstanden gelbe, sehr unbeständige Krystalle, die sich auf Zusatz von mehr Aether wieder lösten. Schon nach wenigen Minuten trat unter Braunfärbung Zersetzung ein. Den Grund für diese Zersetzlichkeit glaubten wir in dem ungehinderten Zutritt von Luft zu finden und liessen deshalb die Bildung der Krystalle in einem Schiessrohr vor sich gehen. Nach zweistündigem Schütteln hatte sich jedoch der Inhalt ebenso zersetzt, wie bei dem qualitativen Vorversuche.

Daher wurden, um die Krystalle im Entstehungszustande zu isoliren, in eine mit einem Wasserstoffapparate verbundene Saugflasche einige ccm absoluten Aethers gebracht und nach Zugabe von ca. $1^1/_2$ g Zirkontetrajodid die gebildeten gelben Krystalle sofort auf ein Filtrirrohr im Wasserstoffstrom abgesaugt und einige Male mit absolutem Aether ausgewaschen.

Die sofort ausgeführte Zirkon- und Jod-Analyse ergab folgendes Resultat:

0.1646 g Sbst.: 0.0218 g ZrO_2, 0.1747 g AgJ.

$ZrJ_4.4((C_2H_5)_2O)$. Ber. Zr 10.14, J 56.75.

Gef. » 9.79, » 57.34.

Die Verbindung war selbst im verschlossenen Rohr sehr unbeständig und färbte sich bald braun. In Wasser löste sie sich mit lebhafter Reaction. Wegen der grossen Zersetzlichkeit der Substanz ergab die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung kein zufriedenstellendes Resultat, weshalb obige Formel nur mit Vorbehalt aufgestellt wird.

Bemerkenswerth scheint uns zu sein, dass das Titanchlorid nur 1 Mol. Aether, das Stannichlorid dagegen 2 Mol. Aether addirt. Vielleicht hängt dieses Verhalten mit dem Umstande zusammen, dass das Titan in seinen Verbindungen zwei-, drei- und vier-werthig, das Zinn dagegen nur zwei- oder vier-werthig auftritt. Coldridge fand, dass das Stannichloridäther in ätherischer Lösung den elektrischen Strom leitet, obgleich das Stannichlorid selbst absoluter Nichtleiter ist. Eine weitere Verfolgung dieser Anregung wäre vielleicht für die bisher immer noch nicht aufgeklärte Erscheinung der verschiedenen Werthigkeit der Metalle von Interesse.

456. Arthur Stähler: Zur Kenntniss des Titans. II[1]).
(Zum Theil gemeinsam mit Heinz Wirthwein.)

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Juli 1905.)

I. Darstellung reinen Titanmaterials.

Von den in der Natur vorkommenden Titanmineralien sind die drei folgenden auf Titan verarbeitet worden;

1. Rutil = Titantitanat: TiO_4Ti,
2. Titaneisenerz = $FeTiO_3$: Ferrotitanat,
3. Yttrotitanit = Yttrium-Calcium-Aluminium-Silico-Titanat.

Der Aufschluss wurde auf elektrischem Wege bewerkstelligt. Zu dem Zwecke wurde das Mineral mit Kohle gemengt im elektrischen Ofen zum Carbid geschmolzen und dieses dann mit trocknem Chlor behandelt. Aus den erhaltenen Chloriden liess sich dann leicht das Titantetrachlorid durch Destillation isoliren. Um es vanadinfrei zu erhalten, schüttelte man es nach dem Vorschlage von von der Pfordten[2]) etwa 48 Stunden mit wenig Natriumamalgam, bis es völlig farblos war. Das Titantetrachlorid sott bei 136° (uncorr.).

Der Carbid-Aufschluss wurde im Muthmann'schen Ofen bewerkstelligt, der sich hierzu hinreichend geeignet erwies. Obgleich das erhaltene Carbid stets eine geringe Menge Titanoxydul enthielt, gestalteten sich doch die Stromausbeute und Materialkosten für den vorliegenden Zweck günstiger als im Moissan'schen Ofen. (Moissan[3]) nimmt zum Aufschluss des Titanoxydes 1000 Amp. und 50—60 Volt.)

1. Rutil, (= 99 pCt. feinst präparirtes Titanoxyd von de Haën). 1000 g Mineral wurden mit 350—400 g Kohle bei 200—250 Amp. und 35 Volt in kleinen Portionen unter dem Flammenbogen geschmolzen. Der Aufschluss dauerte 45—60 Minuten. Nach dem Erkalten wurde das gut verschmolzene Carbid feinst zerkleinert und im trocknen Chlorstrom bei beginnender Rothgluth behandelt. Das erhaltene rohe Titanchlorid wurde auf dem Wasserbade zunächst von der Hauptmenge des gelösten Chlors befreit und dann einmal destillirt. Nach der Behandlung mit Natriumamalgam und nochmaligem Fractioniren im Vacuum resultirten ca. 2 kg ganz reines Titantetrachlorid. Der beim Chloraufschluss gebliebene Rückstand wurde an der Luft geglüht und bei Gelegenheit von neuem im elektrischen Ofen in Carbid übergeführt.

2. Titaneisenerz. 1000 g Titaneisenerz wurden feinst gepulvert und mit Kohlenpulver bei 150—200 Amp. und 30 Volt. im Bogen geschmolzen. Nach dem Erkalten wurde ein äusserst zäher und harter Eisenregulus erhalten, der nur wenig Titan und Kohle enthielt und in Schwefelsäure kaum löslich

[1]) Erste Mittheilung, diese Berichte 37, 4405 [1904].
[2]) Ann. d. Chem. 237, 202. [3]) Moissan: Der elektrische Ofen.

war. Die Hauptmenge des Titans hatte sich in schlackiges Carbid verwandelt. Dieses wurde dann wie beim Rutil verarbeitet.

3. Yttrotitanit: 1 kg wurde mit Kohlepulver bei 150 Amp. und 30 Volt geschmolzen. Das erhaltene Carbid hatte etwa die Härte des Carborundums und wurde ebenfalls mit Chlor behandelt. 150 g Carbid gaben etwa 100 g Titanchlorid.

Es wurden ferner Versuche angestellt, nach Matignon mittels Schwefelchlorüres direct den Rutil aufzuschliessen. Hierbei wurde die interessante Beobachtung gemacht, dass zunächst Eisen und Vanadin als Chloride entweichen, während fast reines Titanoxyd zurückblieb. Dieses wurde viel langsamer angegriffen, verwandelte sich aber schliesslich vollständig in Titanchlorid. Leider waren die Versuche dieses von dem beigemengten Schwefelchlorür durch Destillation zu befreien, bisher erfolglos, da die Siedepunkte beider Flüssigkeiten sehr nahe bei einander liegen (136—138°).

II. Ueber die sogenannte Aetherreaction des Titans.

In der Literatur findet sich die Angabe[1]), dass wässrige Lösungen des vierwerthigen Titans durch Aether bei Gegenwart von Alkohol gelb gefärbt würden. Dazu möchte ich bemerken, dass reiner Aether diese Reaction nicht giebt, sondern nur solcher Aether, der Hydroperoxyd enthält. Lässt man reinen Aether jedoch eine Zeit lang über einer wässrigen Lösung von Titansulfat stehen, dann tritt allmählich durch Autooxydation diese Superoxydreaction ein. Die Gegenwart von Alkohol ist für die Reaction belanglos.

III. Ueber einige Verbindungen des dreiwerthigen Titans

(bearbeitet von Heinz Wirthwein.)

1. Titansesquichloridhydrat, $TiCl_3\,6\,H_2O$. In der ersten Mittheilung loc. cit. sind einige Salze beschrieben worden, in denen die Verwandtschaft des dreiwerthigen Titans mit dem Chrom und Vanadin zu Tage trat. Ferner ergab sich, dass das violette Titanchlorid Polidoris[2]), $TiCl_3\,6\,H_2O$, in der Gefrierpunktserniedrigung mit dem violetten Chromchloridhydrat übereinstimmte. Die wässrige Lösung des Titansesquichlorides ist in verdünnterem Zustande hell weinroth gefärbt, durch Säurezusatz geht sie dann in dunkel-violett bis blau über. Dieses Verhalten kann benutzt werden, um die Reinheit des Titansesquichlorides zu controlliren. Bei Anwesenheit vierwerthigen Titans tritt beim Kochen der weinrothen Lösung eine deutliche Blaufärbung ein; dies ist darauf zurückzuführen, dass vierwerthige

---

[1]) Fresenius, Qual. Analyse 1895, 155.

[2]) Zeitschr. für anorgan. Chem. 19, 306 [1899].

Titanlösungen sehr leicht in Lösung in freie Säure und colloïdale Titansäure ähnlich den Stanniverbindungen zerfallen. Die freie Säure bewirkt dann obige Blaufärbung.

2. Grünes Titansesquichlorid.

In der ersten Mittheilung sind ferner Versuche beschrieben worden, ein grünes Hydrat des Titansesquichlorids zu erhalten. Die angeblich von Glatzel[1]) erhaltene luftbeständige, grüne Verbindung $TiCl_3 6 H_2O$ konnte, wie auch Polidori schon vergeblich versucht hatte, auf keine Weise erhalten werden. Vielmehr ist nunmehr endgültig festgestellt worden, dass auf dem Glatzel'schen Wege überhaupt kein Sesquichlorid, sondern ein Hydrat des Titandichlorides, $TiCl_2$, entsteht, worüber demnächst berichtet werden wird. Dagegen gelang es auf andere Weise, das violette Sesquichlorid, $TiCl_3 6 H_2O$, in ein grünes Chlorhydrat zu verwandeln. Ueberschichtet man die concentrirte wässrige Lösung des violetten Salzes mit absolutem Aether und sättigt unter guter Kühlung mit Chlorwasserstoffgas, so erhält man eine schön grüngefärbte Lösung, aus der sich zugleich das grüne Hydrat des Titansesquichlorides in Krystallen abscheidet. Die Substanz war äusserst unbeständig. Sobald der anhaftende salzsaure Aether entfernt wurde und mit Aether ausgewaschen war, trat Rückbildung in die violette Form ein. Dadurch wird bewiesen, dass das grüne Hydrat noch dem dreiwerthigen Titan angehört, und nicht etwa die obige Farbenänderung durch Oxydation bewirkt worden ist. Einwandfrei wurde dies durch eine Werthigkeitsbestimmung mittels $n/_{10}$-Ferrisulfatlösung nachgewiesen:

0.6412 g Sbst.: 22.63 ccm $n/_{10}$-Ferrisulfat, Factor = 1.031.

Ber. Ti 18.3. Gef. Ti 17.5.

Bemerkenswerth ist noch, dass das grüne Vanadinsesquichlorid von Piccini bei analoger Behandlungsweise mit ätherischer Salzsäure keine Farbenänderung erlitt.

3. Titansesquisulfatschwefelsäure: $3 Ti_2(SO_4)_3 . H_2SO_4 + 25 H_2O$.

Schon Ebelmen[2]) versuchte im Jahre 1846 aus dem von ihm entdeckten Titansesquichlorid $TiCl_3$ durch Behandeln mit Schwefelsäure ein Sesquisulfat zu erhalten. Sein Product enthielt aber stets mehr Schwefelsäure als sich der Berechnung nach ergab, weshalb er die Versuche wieder aufgab. Später beschrieb dann Glatzel[3]) ein

---

[1]) Diese Berichte 9, 1829 [1876].

[2]) Journ. für prakt. Chem. N. F. 1846, 402.

[3]) Diese Berichte 9, 1829 [1876].

violettes Sulfat, $Ti_2(SO_4)_3 8H_2O$, das er durch Auflösen von metallischem Titan in Schwefelsäure und Eindampfen isolirt hat.

Bei einer Wiederholung der Glatzel'schen Versuche wurde zunächst festgestellt, dass sich entgegen den Angaben Glatzel's beim Auflösen von metallischem Titan kein Sesquisulfat, sondern Titanosulfat, $TiSO_4$, bildet. Auch Wöhler[1]) hat schon vor fünfzig Jahren dieselbe Beobachtung gemacht. Hierauf soll in einer späteren Mittheilung noch zurückgekommen werden. Dagegen wurde die Angabe Ebelmen's bestätigt, dass das aus dem Titansesquichlorid isolirte Sesquisulfat einen beträchtlichen Ueberschuss von Schwefelsäure enthält. Nach den schönen Untersuchungen von Recoura über die complexen Chromsulfat-Schwefelsäuren konnte es nicht Wunder nehmen, dass sich das Titansesquisulfat ähnlich verhielt. Wahrscheinlich wird auch hier eine ganze Reihe solcher Säure existiren. Die von uns dargestellte Säure wurde auf zwei verschiedenen Wegen erhalten.

a) Titansesquichlorid wurde in wenig Wasser gelöst und wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure bei 60° im Vacuum zur Krystallisation eingedampft, bis die Masse chlorfrei war. Der violette Krystallbrei wurde dann durch Asbest filtrirt und mehrere Stunden zur Entfernung der anhaftenden Schwefelsäure mit Eisessig geschüttelt und schliesslich mit Aether ausgewaschen.

25 g Sesquichlorid gaben 28 g Sulfat.

0.1386 g Sbst.: 0.0358 g TiO_2, 0.1946 g $BaSO_4$. — 0.3246 g Sbst.: 0.0894 g H_2O.

Gef. Ti 15.5, SO_4 57.4, H_2O 27.6.

Nach 12-stündigem Schütteln mit Eisessig:

Gef. Ti 15.6, SO_4 57.5, H_2O 28.8.

b) Titantetrachlorid wurde vorsichtig mit concentrirter Schwefelsäure in einer Platinschale abgeraucht. Die entstandene syrupöse Titanoxydschwefelsäure wurde dann in 50-procentiger Schwefelsäure gelöst und mit einem Strome von $n._{D}/_{100}$ = 3.5 Amp. unter Anwendung einer amalgamirten Bleicathode reducirt. Als Anodenflüssigkeit diente 25-procentige Schwefelsäure. Nach 5—6 Stunden konnte der Vorgang als beendet angesehen werden. Die violette Titanschwefelsäure hatte sich quantitativ abgeschieden.

Nach der Behandlung mit Eisessig und Aether ergab die Analyse:

0.1177 g Sbst.: 0.0312 g TiO_2, 0.1645 g $BaSO_4$. — 0.1144 g Sbst.: 0.0308 g H_2O.

$3Ti_2(SO_4)_3.H_2SO_4 + 25H_2O$.	Ber. Ti	16.9,	SO_4 56.6,	H_2O 26.5.
	Gef. »	15.9,	» 57.3,	» 26.9.
$3Ti_2(SO_4)_3.H_2SO_4 + 26H_2O$.	Ber. »	16.7,	» 56.0,	» 27.3.

[1]) Wöhler und St. Claire Deville, Ann. d. Chem. **103**, 230 [1857].

Die Titansesquisulfat-Schwefelsäure stellt ein violettes, fein krystallinisches, etwas seideglänzendes Pulver dar, das sich in Wasser allmählich mit violetter Farbe löst. In 60-procentiger Schwefelsäure sowie in Alkohol, Aether, Eisessig ist sie unlöslich. Beim Erhitzen wird zunächst Wasser abgegeben; dann tritt unter Grünfärbung der Substanz Schwefelsäure aus. Schliesslich bildet sich bei dunkler Rothgluth unter Entwickelung von etwas Schwefeldioxyd Titanoxyd TiO_2. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 200° ensteht grünes Titansesquisulfat (s. unten). Dass in der Titansesquisulfatschwefelsäure die Schwefelsäure in gebundener Form vorliegt, konnte durch die Isolirung zweier Salze bewiesen werden.

4. Ammoniumtitansesquisulfat, $3\,Ti_2(SO_4)_3.(NH_4)_2SO_4 + 18\,H_2O$.

15 g (= 1 Mol.) Titansesquischwefelsäure wurden in wässriger Lösung mit 9 g (= 2½ Mol.) Ammoniumsulfat versetzt und einige Zeit gekocht. Es schieden sich hellblaue Krystalle ab, die heiss durch Platinschwamm filtrirt und mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen wurden.

Zur Analyse wurde das Salz in Salzsäure gelöst und mit wenig Salpetersäure oxydirt.

0.3866 g Sbst.: 0.0081 g NH_3. — 0.1983 g Sbst.: 0.0574 g TiO_2, 0.2918 g $BaSO_4$. — 0.4245 g Sbst.: 0.0852 g H_2O.

$3\,Ti_3(SO_4)_3.(NH_4)_2SO_4 + 18\,H_2O$.

Ber. NH_3 2.2, Ti 17.9, SO_4 59.7, H_2O 20.2.
Gef. » 2.2, » 17.4, » 60.5, » 20.1.

Das Salz besteht aus in Wasser und Schwefelsäure unlöslichen, in Salzsäure löslichen, mikroskopischen Körnchen. Durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure tritt Zersetzung in Ammoniumsulfat und grünes Titansesquisulfat ein. An der Luft hält es sich lange Zeit unverändert.

5 Rubidiumtitansesquisulfat, $3\,Ti_2(SO_4)_3.Rb_2SO_4 + 24\,H_2O$.

6.5 g Rubidiumsulfat und 5.2 g Titanschwefelsäure wurden analog wie bei 4. behandelt.

0.2682 g Sbst.: 0.0658 g TiO_2. — 0.1737 g Sbst.: 0.2234 g SO_4Ba, 0.0258 g Rb_2SO_4.

$3\,Ti_2(SO_4)_3.Rb_2SO_4 + 24\,H_2O$.

Ber. Rb 9.2, Ti 15.5, SO_4 52.0, H_2O 23.3,
Gef. » 9.5, » 14.7, » 52.9, » 22.9 (aus der Differenz).

Das Salz glich im Uebrigen vollkommen dem Ammoniumsalz.

Der Versuch, ein Kaliumsalz zu isoliren, scheiterte an den ungünstigen Löslichkeitsverhältnissen des Kaliumsulfates.

6. Titansesquisulfat, $Ti_2(SO_4)_3$.

Die violette Lösung der Titansesquioxydschwefelsäure wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und unter Abschluss der Luft eingekocht. Die Farbe der Lösung geht in tiefes Blau über, und es fällt beim Kochen ein Niederschlag aus, der zunächst violett, dann blau und schliesslich, wenn die Concentration so gross geworden, dass der Siedepunkt 190—200° beträgt, rein grün gefärbt ist. Man filtrirt durch Thon und wäscht mit wenig Wasser, Alkohol und Aether.

0.1840 g Sbst.: 0.0750 g TiO_2. — 0.1464 g Sbst.: 0.2672 g $BaSO_4$.

$Ti_2(SO_4)_3$. Ber. Ti 24.7, SO_4 75.3.
Gef. » 24.5, » 75.1.

Das wasserfreie Titansesquisulfat stellt ein grünes, krystallinisches Pulver dar, das in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Auch in concentrirter Schwefelsäure ist es vollkommen unlöslich. Durch verdünnte Schwefelsäure, sowie durch Salzsäure wird es allmählich mit violetter Farbe gelöst. Beim Erhitzen an der Luft geht es unter Abgabe von Schwefligsäure- und Schwefelsäure-Anhydrid in Titanoxyd, TiO_2 über.

Das Titansesquisulfat zeigt nach dem Dargelegten völlige Uebereinstimmung mit den Sesquisulfaten des Chroms und Eisens. Auch diese sind in wasserfreiem Zustande in Wasser und Säuren unlöslich. Ferner konnten wir feststellen, dass auch das Vanadinsesquisulfat in diese Reihe gehört. Wir können die vorläufige Mittheilung machen, dass hier eine grüne Vanadinsesquisulfat-Schwefelsäure existirt, von der sich eine Reihe prachtvoll meergrün gefärbter Salze ableitet. Das wasserfreie Vanadinsesquisulfat ist dagegen ein unlösliches, gelbes Pulver.

Ferner wurden Versuche angestellt, zu dem Hydrat des neutralen Titansesquisulfates zu gelangen. Wir hoffen durch Behandeln der violetten Titanschwefelsäure mit Baryt dieses Ziel zu erreichen.

7. Die Oxalate des dreiwerthigen Titans
(bearbeitet von A. Stähler).

In der Bildung einer Reihe schwer löslicher Oxalate weist das dreiwerthige Titan eine bemerkenswerthe Abweichung gegenüber dem Chrom und Vanadin auf, deren bisher bekannte Oxalate durchweg leicht löslich sind.

a) Titansesquioxalat, $Ti_2(C_2O_4)_3 . 10 H_2O$.

Um dieses Salz zu erhalten, musste ein Ueberschuss von Oxalsäure angewandt werden; andernfalls entstanden dunkelroth gefärbte, basische Oxalate von wechselnder Zusammensetzung.

Titansesquichlorid wurde in wenig Wasser gelöst und kalt gesättigte Oxalsäurelösung hinzugefügt. Die Flüssigkeit nahm hierbei eine intensiv rothbraune Färbung an. Nach Zugabe von Alkohol wurde unter Erwärmen gelöst und filtrirt. Nach kurzer Zeit schieden sich braune Krystalle ab, die sich unter dem Mikroskop als gelbe, schräg abgeschnittene Prismen auswiesen.

Zur Bestimmung des Titans wurde die Substanz durch Glühen in Titanoxyd, TiO_2 übergeführt. Durch $n/_{10}$-Permanganat wurde die Oxalsäure zusammen mit dem dreiwerthigen Titan bestimmt; durch Subtraction des zuerst ermittelten Titanwerthes wurde der wahre Oxalsäuregehalt ermittelt. Bei der Titration musste die trockne Substanz in die Permanganatlösung geschüttet werden, da sonst die Resultate zu niedrig ausfielen.

Das Wasser wurde durch Glühen bestimmt, da die Substanz bei 115° sich allmählich unter Oxydation zersetzte.

0.1768 g Sbst.: I. Gewichtsverlust bei 115°: 0.0548 g H_2O, 0.0528 g TiO_2. — 0.2266 g Sbst.: 32.95 ccm $n/_{10}$-Permang. Factor: 1.014. — 0.1237 g Sbst.: 0.0410 g H_2O (II) (durch Glühen bestimmt).

$Ti_2(C_2O_4)_3.10H_2O$.	Ber. Ti 17.8,	$(C_2O_4)_3$ 48.9,	$10H_2O$	33.3.
	Gef. » 17.94,	» 48.6,	»	(I 31.0), II 33.3.

Das Titanoxalat war in Wasser löslich, dagegen unlöslich in Alkohol und Aether. Durch Ammoniak fiel aus der wässrigen Lösung blauschwarzes Titanhydroxyd aus. Die Lösung zeigte kräftig reducirende Eigenschaften (z. B. gegen belichtete Bromsilbergelatine).

b) Titan-Ammoniumoxalat, $Ti(NH_4)(C_2O_4)_2 + 2H_2O$.

Zur Darstellung des Titanammoniumoxalates wurden 3 g Titantrichloridhydrat in wenig Wasser gelöst und mit 18 ccm kalt gesättigter Oxalsäurelösung versetzt. Auf Zugabe einer warmen gesättigten Lösung von 2.5 g Ammoniumoxalat in Wasser fiel das Titanammoniumoxalat in Gestalt von mikroskopischen, goldgelben, glänzenden Blättchen aus. Diese wurden mit Wasser chlorfrei gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2003 g Sbst.: 35.7 ccm $n/_{10}$ Permanganat. Faktor: 1.014. — 0.2174 g Sbst.: 0.0635 g TiO_2. — 0.1676 g Sbst.: 0.0480 g TiO_2. — 0.2175 g Sbst.: Gewichtsverlust bei 115°: 0.0277 g H_2O und 0.0631 g TiO_2. — 0.2164 g Sbst.: 0.0260 g H_2O (115°). — 0.3022 g Sbst.: 11.37 ccm $n/_{10}$ HCl. Faktor: 1.007.

$Ti(C_2O_4)_2NH_4.2H_2O$.

Ber. Ti 17.3,	$(C_2O_4)_2$ 63.3,	NH_4 12.9,	$2H_2O$ 6.5.
Gef. » 17.5, 17.2, 17.4,	» 63.4,	» 12.9, 12.7,	» 6.8.

Das Titanammoniumoxalat ist in Wasser mässig löslich, in Alkohol unlöslich; die Lösung verhält sich ähnlich derjenigen des Titanoxalates. Beim Kochen der wässrigen Lösung tritt Abscheidung unlöslichen basischen Oxalats ein.

c) Titan-Kaliumoxalat, $TiK(C_2O_4)_2 2H_2O$.

Die Darstellung war analog dem Ammoniumsalz.

Zur Bestimmung des Titans und Kaliums wurde die Oxalsäure durch concentrirte Schwefelsäure zerstört.

Die Oxalsäure wurde durch Titration und Verbrennung bestimmt.

0.2082 g Sbst.: 34.1 ccm Permanganat. — 0.2374 g Sbst.: 0.0632 g TiO_2. — 0.2264 g Sbst.: 0.0653 g K_2SO_4. — 0.1515 g Sbst.: 0.0185 g H_2O (115°). — 0.2374 g Sbst.: 0.1389 g CO_2, 0.0309 g H_2O.

$TiK(C_2O_4)_2 2H_2O$.

Ber. Ti 16.1, K 13.1, $(C_2O_4)_2$ 58.8, H_2O 12.0.

Gef. » 16.0, » 13.0, » 58.3, 58.5, » 12.2, 13.0.

Das Salz glich äusserlich vollkommen dem Ammoniumsalz.

d) Rubidium-Titanoxalat, $RbTi(C_2O_4)_2 2H_2O$.

3 g $TiCl_3 6H_2O$ wurden in wenig Wasser mit 40 ccm gesättigter Oxalsäurelösung versetzt und 4 g RbCl in wenig Wasser dazu gegossen.

0.2853 g Sbst.: 40.5 ccm $^n/_{10}$-Permanganat. — 0.2091 g Sbst.: 0.0506 g TiO_2. — 0.1578 g Sbst.: 0.0173 g H_2O (115°).

$TiRb(C_2O_4)_2 2H_2O$). Ber. Ti 13.9, $(C_2O_4)_2$ 50.9, $2H_2O$ 10.5, Rb 24.7.

Gef. » 14.5, » 50.6, » 10.9, » 24.4.

Ein Natrium-Titanoxalat konnte nicht erhalten werden.

Im Anschluss an die Oxalate ist auch die Untersuchung der Rhodanide und Acetate des dreiwerthigen Titans in Angriff genommen. Die ersteren sind durchaus analog den betreffenden Chrom- und Vanadin-Salzen zusammengesetzt. Isolirt wurden die Salze $Ti(NH_4)_3 . CNS_6$ (braun) + $6H_2O$ und $TiK_3(CNS)_6 6H_2O$) (violet), worüber später berichtet werden wird. In den Acetaten jedoch zeigte sich keine so grosse Uebereinstimmung mit dem Chrom. Hier konnte vielmehr eine gewisse Analogie mit dem Aluminium beobachtet werden. Das Titansesquiacetat bildet nämlich ein complicirtes Doppelacetat mit Natriumacetat von der Zusammensetzung $Ti_2(CH_3CO_2)_4(OH)_2 + CH_3CO_2Na + 4H_2O$, das in grünen Blättchen krystallisirt. Analog ist vor einigen Jahren von Athenstädt[1]) ein Aluminiumnatriumacetat beschrieben worden: $Al_2(CH_3CO_2)_4(OH)_2 + CH_3CO_2Na$.

Das Titansesquiformiat ist gleichfalls ein krystallinischer, grüner Körper.

IV. Ueber das Verhalten des Titantetrachlorides gegen Ammoniak.

(Bearbeitet von A. Stähler.)

Im Anschluss an die Untersuchung der Zirkonhalogenammoniakverbindungen[2]) habe ich begonnen, die Einwirkung von Ammoniak

[1]) Chem. Centralbl. 1898, I, 540.

[2]) A. Stähler und B. Denk: Zur Kenntniss der Zirkonhalogenverbindungen. Diese Berichte 38, 2611 [1905].

auf Titantetrachlorid zu untersuchen. Quantitative Versuche sind zuletzt von Rosenheim und Schütte[1]) ausgeführt worden, nachdem schon früher Rose[2]) und dann Persoz[3]) sich mit diesem Gegenstand beschäftigt hatten.

Rosenheim und Schütte leiteten Ammoniak in die ätherische Suspension des Bedson'schen Titanchloridätherproductes und erhielten ein ätherfeuchtes, an der Luft zerfliessendes, braungelbes Product vom Atomverhältniss Ti:Cl:NH_3 = 1:4:6, woraus sie auf die Existenz einer Verbindung $TiCl_4.6NH_3$ schlossen. Nach den Angaben der Verfasser ging sie im Exsiccator über Chlorcalcium unter Austritt von 2 Mol. Ammoniak in ein weisses Product über, das in gut stimmender Analyse die Zusammensetzung $TiCl_4.4NH_3$ ergab. An den letzteren Körper schloss dann später M. Blix[4]) eine Untersuchung an und erhielt daraus durch Behandeln mit flüssigem Ammoniak einen weissen Körper, von dem in einer vorläufigen Analyse der Titangehalt festgestellt wurde.

Unter Annahme der Richtigkeit der Angaben von Rosenheim und Schütte hielt er darnach den Körper für ein Titanamid $Ti(NH_2)_4$, und gab an, dass er beim Erhitzen zunächst in Titanimid $Ti(NH)_2$ und dann in Titanstickstoff überging. Ich habe nun die Einwirkung von Ammoniak auf Titanchlorid auf verschiedene Weise erfolgen lassen.

1. Zunächst wurde trockenes Ammoniak in die absolut-ätherische Suspension des Titanchloridätherproductes eingeleitet und zwar so lange, bis der gesammte Aether im Ammoniakstrom bei 18° verdunstet war. Es blieb ein gelbes, staubtrockenes Pulver zurück, dass an der Luft heftig Ammoniak abgab und weiss wurde. Nachdem kurze Zeit trockene Luft über die Substanz geleitet war, wurde die Analyse ausgeführt.

$TiCl_4.8NH_3$.	Ber.	Ti 14.8,	Cl 43.5,	NH_3 41.7.
	Gef.	» 14.7,	» 43.4,	» 39.0.

Aus der Analyse geht hervor, dass die Substanz einen Verlust an Ammoniak erlitten hat, an dessen Stelle Sauerstoff bezw. Hydroxyl getreten ist. Mit Wasser zischt der Körper heftig auf, unter Abscheidung weisser Titansäure. Ueber frisch ausgeglühtem Chlorcalcium verändert sich die Substanz fast garnicht.

Wegen der ungünstigen Analysenergebnisse wurde nicht versucht, von diesem Product aus den von Rosenheim und Schütte beschriebenen Körper $TiCl_4.4NH_3$ zu erhalten.

---

[1]) Zeitschr. für anorgan. Chem.

[2]) Pogg. Ann. 16, 57, 24 109.

[3]) Ann. d. Chem. 44, 321.

[4]) Diese Berichte 36, 4228 [1903].

2. Die Einwirkung von Ammoniakgas auf gasförmiges Titantetrachlorid gestaltete sich günstiger als bei 1. Ein trockner Wasserstoffstrom wurde mit Titanchloriddämpfen gesättigt und in dem von Blix und Wirbelauer beschriebenen Glasgefäss mit Ammoniak zusammengebracht. Es fiel ein äusserst voluminöses safrangelbes Pulver, das nach der Behandlung mit trockner Luft eine auf 100 pCt. stimmende Analyse ergab.

0.2610 g Sbst.: 0.0719 g TiO_2, 0.5012 g AgCl. — 0.1305 g Sbst.: 27.83 ccm $^n/_{10}$ HCl.

$TiCl_4 6NH_3$. Ber. Ti 16.5, Cl 48.5, NH_3 35.0.
Gef. » 16.5, » 47.5, » 36.3.

Der kleine Ueberschuss an Ammoniak war belanglos, da es nur darauf ankam, ein sauerstofffreies Product zu erhalten. Die Substanz war noch zersetzlicher als die nach 1 erhaltene. Da sie dieselbe Zusammensetzung zeigte, wie das von Rosenheim und Schütte beschriebene Product, wurde nunmehr versucht, daraus den Körper $TiCl_4 4NH_3$ zu erhalten. Hierbei wurde nun die überraschende Wahrnehmung gemacht, dass über ausgeglühten Chlorcalcium bei vollkommenem Luftabschluss auch nach Monaten überhaupt keine Veränderung eintrat. Die Substanz blieb rein gelb. Ueber gewöhnlichem Chlorcalcium dagegen, sowie an der Luft trat nach kurzer Zeit Entfärbung ein.

Analyse des weissen Productes. I. 3 Minuten an der Luft: 0.2250 g Sbst.: 0.0566 g TiO_2, 0.3998 g AgCl. — 0.1125 g Sbst.: 15.45 ccm $^n/_{10}$ HCl.

II. 24 Stunden über gewöhnlichem Chlorcalcium: 0.2184 g Sbst.: 0.0548 g TiO_2, 0.3906 g AgCl. — 0.1092 g Sbst.: 15.48 ccm $^n/_{10}$ HCl.

III. 10 Tage über gewöhnlichem Chlorcalcium: 0.1156 g Sbst.: 0.0288 g TiO_2, 0.2080 g AgCl, 15.55 ccm $^n/_{10}$ HCl.

Gef. Ti I. 15.1, II. 14.7, III. 15.0, Cl I. 43.9, II. 44.2, III. 44.5,
» NH_3 » 23.35, » 24.1, » 22.9.

Aus den Analysen geht zweifellos hervor, dass das weisse Product seine Entstehung einer rein hydrolytischen Zersetzung verdankt,

$$4H_2O + TiCl_4.6NH_3 = Ti(OH)_4 + 4NH_4Cl + 2NH_3,$$

sodass es nichts anderes dargestellt, als ein Gemenge von Titansäure und Chlorammonium. Auch die Angabe von Rosenheim und Schütte, dass es an der Luft zerflösse, konnte nicht bestätigt werden. In Uebereinstimmung mit obiger Auffassung steht auch der Umstand, dass das weisse Product mit Wasser nicht mehr zischt. Eine Folgerung ist, dass das von M. Blix als Titanamid angesprochene Product weisses Titanhydroxyd gewesen ist, das nach der Extraction des

Chlorammoniums mittels flüssigen Ammoniaks zurückgeblieben war. Da er nur eine annähernde Titanbestimmung ausgeführt hat, so war dieser Irrthum möglich; denn für $Ti(NH_2)_4$ und $Ti(OH)_4$ ergiebt sich ungefähr derselbe Titangehalt.

3. Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Titanchlorid, $TiCl_4.8NH_3$.

Sorgfältig gereinigtes Titantetrachlorid wurde in ein als Vorlage dienendes 30 mm weites Schiessrohr destillirt, bei —60° zunächst zum Erstarren gebracht und mit einem Ueberschuss von flüssigem Ammoniak überschichtet. Nach 12-stündigem Schütteln war alles Titanchlorid in ein blassgelbes Pulver verwandelt. Nach dem Fortsieden des Ammoniaks wurde kurze Zeit trockene Luft über die Substanz geleitet.

0.2397 g Sbst.: 0.0583 g TiO_2, 0.4194 g AgCl, 58.94 ccm $^n/_{10}$ HCl.

$TiCl_4 8NH_3$.	Ber. Ti 14.8,	Cl 43.5,	NH_3 41.7.
	Gef. » 14.6,	» 43.3,	» 41.8.

Bei der Extraktion mit flüssigem Ammoniak in dem von Stock und Blix beschriebenen Schiessrohr giebt sowohl das Product $TiCl_4.6NH_3$ wie $TiCl_4.8NH_3$ Chlorammonium ab und es entsteht dunkelgelbes Titanamid $Ti(NH_2)_4$, das mit Wasser äusserst heftig reagirt. Die Analysen hierüber sind noch nicht abgeschlossen. Ich möchte nur bemerken, dass die Extraction bei dem Product $TiCl_4.6NH_3$, das aus gasförmigem Titanchlorid erhalten wurde, am leichtesten verläuft. Demnach schliesst sich das Titanchloridammoniak in seiner Constitution der Reihe von Ammoniakverbindungen an, die von Joannis[1]) mit dem Borchloridammoniak als ersten Vertreter eröffnet worden ist. Ferner gehören hierher das Siliciumchloridammoniak[2]) und das Zirkonchloridammoniak[3]).

---

[1]) Joannis, Compt. rend. 13, II, 1106 [1902].

[2]) Blix u. Wirbelauer, diese Berichte 36, 4224 [1903].

[3]) Stähler u. Denk, loc. cit.

457. Franz Fischer: Ueber eine für chemische Zwecke geeignete Quecksilberbogenlampe mit Quarzeinsatz.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Juli 1905.)

Im Folgenden möchte ich in kurzen Zügen eine Quecksilberbogenlampe beschreiben, wie ich sie zu meinen Versuchen »Ueber die Wirkung des ultravioletten Lichtes auf Glas« [1]) benutzt habe und wie sie andererseits zu der nachfolgenden Untersuchung »Ueber die Bildung des Ozons durch ultraviolettes Licht« gedient hat.

Fig. 1 und 2 erläutern Form und Aufstellung der Lampe, Fig 3 zeigt den für die Behandlung von Gasen construirten Glaskühler.

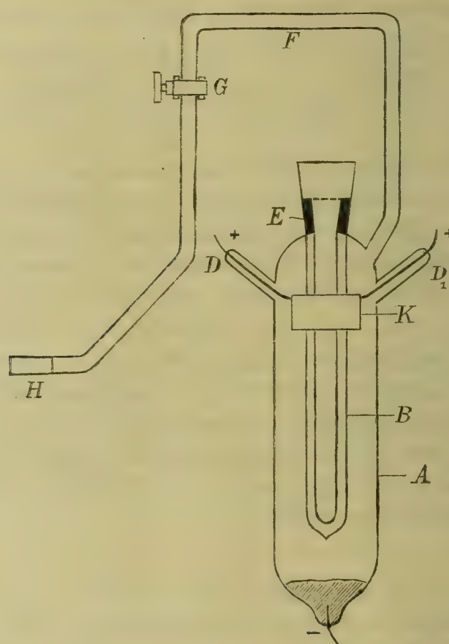


Fig. 1.

Die Lampe besteht aus dem äusseren Glaskörper *A* und dem inneren Gefäss *B* aus Quarzglas, welches doppelwandig und evacuirt ist.

Mittels des Schiffes *E* ist der Quarzcylinder mit Siegellackdichtung in das Glasgefäss eingesetzt.

Bei *D* und D_1 sind Platindrähte eingeschmolzen, an welchen die Anode *K*, ein den Quarzcylinder umschliessender Eisenring hängt.

[1]) Diese Berichte 38, 946 [1905] und Physikal. Zeitschr. 6, 216 [1905].

F stellt die Verbindung mit der Luftpumpe her, *G* ist ein Hahn mit schiefer Bohrung, *H* ein Schliff zum Ansetzen.

Unten in der Lampe befindet sich Quecksilber als Kathode. Die Lampe wird mittels eines Gummiringes *R* (siehe Fig. 2) in den Hals einer umgekehrt aufgestellten Glasflasche, deren Boden abgesprengt

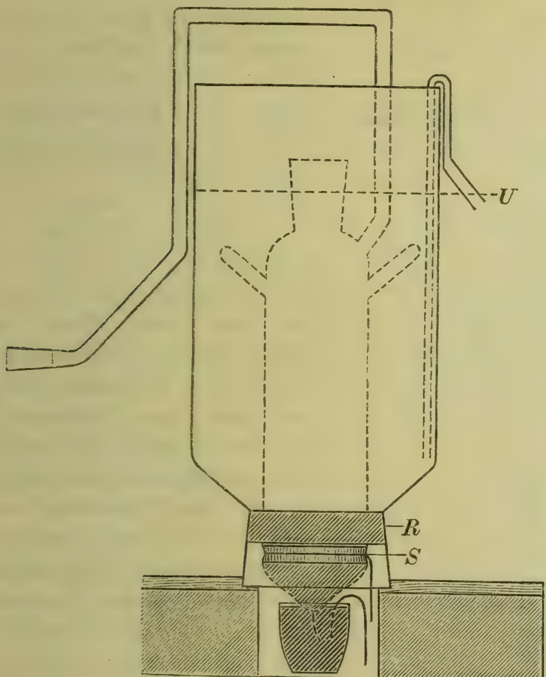


Fig. 2.

ist, eingesetzt. Unterhalb des Gummiringes *R* umschliesst die Lampe ein Stanniolring *S* mit umgelegtem Kupferdraht, um die Zündung durch ein Inductorium zu ermöglichen. Das untere Ende der Lampe taucht in einen Quecksilbernapf ein, der sowohl die Stromzuführung bewerkstelligen, als auch zur Abdichtung der Einschmelzstelle beitragen soll. Die Glasflasche wird bei *U* mit Wasser beschickt, durch ein in der Höhe von *U* angebrachtes Ueberlaufloch fliesst das Kühlwasser wieder ab.

Der Zweck der Kühlung ist, die Temperatur im Lampeninnern herabzudrücken und damit eine geringere Dichte des Quecksilberdampfes zu erzielen, bei welcher die Bildung ultravioletten Lichtes begünstigt wird. Dementsprechend brennt diese Lampe mit blauviolettem Lichte.

Die Anode wird mit dem positiven Pole der Lichtleitung, die Quecksilberkathode bezw. der Quecksilbernapf mit dem negativen verbunden. Ausserdem liegt am Quecksilber noch der (überwiegend) negative Pol der Secundärwickelung eines Inductoriums, dessen positiver Pol mit dem Stanniolring in Verbindung steht. Sobald das Inductorium in Thätigkeit gesetzt wird, geht auch der Gleichstrom der Lichtleitung durch die Lampe. Die Stromstärke beträgt im allgemeinen 5 Ampères, die Lampenspannung rund 20 Volt. Der Rest der Spannung der Lichtleitung wird in einem vorgeschalteten Widerstand vernichtet.

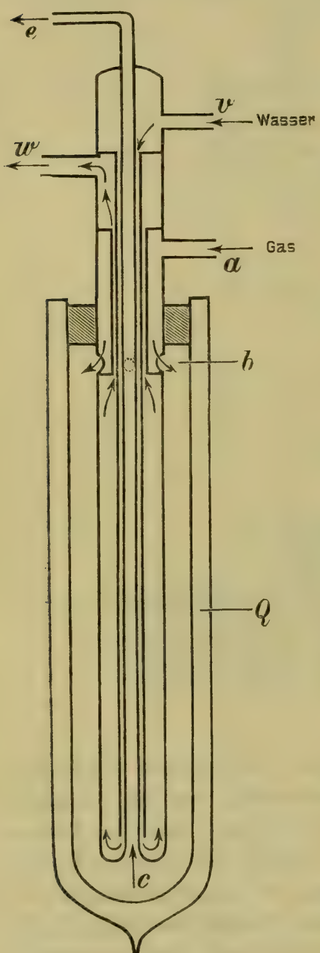


Fig. 3.

Trotzdem nun das Quarzgefäss doppelwandig und zwischen den Wänden sorgfältigst evacuirt war, erwärmte sich die innere Wand infolge der Wärmestrahlung sehr bald ebenfalls. Um diesem Umstande entgegenzuwirken, wurde ein Glaskühler construirt, der mit geringem Abstand (1 mm) in das Quarzgefäss hineinpasste und oben mittels eines Stopfens schloss. In Fig. 3 sind der Glaskühler und das doppelwandige Quarzgefäss abgebildet, zur Erhöhung der Uebersichtlichkeit nach der Breite übertrieben. *Q* ist das Quarzgefäss, darin befindet sich mittels des Stopfens der stellenweise aus 4 übereinander geschobenen concentrischen Glasrohren bestehende Glaskühler.

Das der Strahlung der Lampe auszusetzende Gas tritt bei *a* in den Glaskühler ein und bei *b* wieder aus, schiebt sich dann zwischen der Aussenwand des Glaskühlers und der Innenwand des Quarzgefässes herab, strömt bei *c* wieder in den Kühler ein und verlässt ihn durch das mittlere Rohr bei *e*. Das Kühlwasser des Glaskühlers tritt bei *v* ein, fliesst aussen am innersten Rohr entlang abwärts, kehrt unten um und strömt schliesslich bei *w* wieder aus.

Sollen Flüssigkeiten in dem inneren, aus Quarz bestehendem Reactionsgefäss bestrahlt werden, so kann man entweder statt des Glaskühlers oben einen Rückflusskühler aufsetzen oder in die Flüssigkeit einen sogenannten Stangenkühler eintauchen lassen.

Berlin, im Juli 1905.

---

458. Franz Fischer und Fritz Braehmer: Ueber die Bildung des Ozons durch ultraviolettes Licht.

[I. Mittheilung.]

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Juli 1905.)

Lenard[1]) hat zuerst beobachtet, dass ultraviolettes Licht Sauerstoff zu ozonisiren im Stande ist. Liess er das Licht einer Funkenstrecke durch eine (für Ultraviolett durchlässige) Quarzplatte auf Sauerstoff treffen, so trat Ozonisirung ein. Diese blieb jedoch aus, wenn das Licht auch noch eine (für Ultraviolett undurchlässige) Glimmerscheibe zu durchsetzen hatte.

Goldstein[2]) bemerkte Ozongeruch ausserhalb Geissler'scher Röhren, sobald durch dieselben eine Entladung gesandt wurde, jedoch nur, wenn sie theilweise aus Quarz bestanden. Auch er sieht hierin eine Wirkung des ultravioletten Lichtes, und es ist sehr wahrscheinlich, dass auch das Ozon, das er im Innern seiner Röhren, also im Raume der elektrischen Entladung, durch flüssige Luft condensirte, ultravioletter Strahlung seine Bildung verdankt.

Warburg[3]) hat festgestellt, dass bei der sogenannten stillen elektrischen Entladung, z. B. in den Siemens'schen Ozonröhren, ultraviolettes Licht und Kathodenstrahlen auftreten, und es erscheint ihm naheliegend, in dem Auftreten dieser Strahlung die Ursache der Ozonbildung zu erblicken.

Warburg und Regener[4]) haben einerseits reinen Sauerstoff in der Quarzcapillare ihres Differentialozonometers mit dem ultravioletten Lichte einer Funkenstrecke bestrahlt und die Volumencontraction gemessen. Ebenso haben sie stark ozonisirten Sauerstoff bestrahlt und seine Volumvergrösserung ermittelt. Aus ihren Messungen ziehen sie

---

[1]) Lenard, Ann. Phys. 1, 486 [1900].

[2]) Goldstein, diese Berichte 36, 3042 [1903].

[3]) Warburg, Ann. Phys. 13, 475 [1904].

[4]) Warburg und Regener, Sitzungsber. preuss. Akad. d. Wiss. 1228 [1904].

den Schluss, dass neben der ozonisirenden auch eine desozonisirende Strahlung wirksam ist, ihre Kurven für Ozonisirung und Desozonisirung schneiden sich bei 2.2 pCt. Ozonisirung, d. h. unter den von Warburg und Regener gewählten Bedingungen sind bei 2.2 pCt. Ozonisirung Bildungs- und Zerfalls-Geschwindigkeit einander gleich.

Für unsere Absicht, die Bildungsbedingungen und Ausbeuteverhältnisse bei der Ozonisirung des Sauerstoffes durch ultraviolettes Licht zu untersuchen, erschien uns die an ultraviolettem Licht reiche Quarzquecksilberbogenlampe besonders geeignet[1]), von der bereits bekannt ist, dass ihre Strahlung die Luft ozonisirt. Wir bedienten uns hierzu der von dem Einen von uns in der vorangehenden Arbeit beschriebenen Form mit Quarzeinsatz.

Zur Untersuchung wurde reiner Sauerstoff verwendet. Derselbe wurde elektrolytisch aus verdünnter Schwefelsäure entwickelt, durch Glaswolle und dann über erwärmten platinirten Asbest geleitet, hierbei wurde sowohl ihm beigemischtes Ozon zerstört, als auch wurden Spuren von Wasserstoff zu Wasser verbrannt. Hierauf passierte der Sauerstoff eine sogenannte Intensiv-Waschflasche mit concentrirter Schwefelsäure und trat dann in den Quarzeinsatz der Quecksilberlampe zwischen der zweiten Quarzwand und der mit Wasser gekühlten Aussenwand des Glaskühlers ein. Durch die Mitte des Glaskühlers verliess der jetzt ozonhaltige Sauerstoff wieder die Lampe.

In einem mittels Quecksilberverschlüssen angeschlossenen Absorptionsapparat wurde durch das Ozon aus neutraler Jodkaliumlösung Jod ausgeschieden. Bei allen Versuchen wurde in übereinstimmender Weise verfahren. Im Absorptionsrohr befanden sich immer 20 ccm $^2/_{10}$-*n*. Jodkaliumlösung, es wurde stets mit dem gleichen Volumen Wasser ausgespült, mit 20 ccm $^2/_{10}$-*n*. Schwefelsäurelösung angesäuert, das gleiche Volumen Stärkelösung von constanter Concentration hinzugegeben und schliesslich mit $^1/_{100}$-*n*. Natriumthiosulfatlösung das ausgeschiedene Jod titrirt.

Die Zündung der Lampe erfolgte durch ein kleines Inductorium. Der Entladungsraum der Lampe selbst war dauernd mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden, das Vacuum wurde theils hiermit, theils mittels eines Absorptionsrohres, das ausgeglühte Kohle enthielt und in flüssige Luft gebracht wurde, geregelt.

Folgende Hauptgesichtspunkte kamen bei der Untersuchung in Betracht.

[1]) A. Pflüger, Die Quecksilberlampe als ultraviolette Lichtquelle, Phys. Zeitschr. 5, 414 [1904]; Ladenburg, Spectrale Energievertheilung der Quecksilberlampe aus Quarzglas, Phys. Zeitschr. 5, 525 [1904].

1. Einfluss der Kühlung des Gases,
2. Einfluss der Lichtstärke der Lampe,
3. Einfluss der Geschwindigkeit des Gasstromes,
4. Einfluss des Reinheitsgrades des Gases.

1. Einfluss der Kühlung des Gases.

In Folge der mit steigender Temperatur stark wachsenden Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons[1]) war zu erwarten, dass die Kühlung des der Lampenstrahlung ausgesetzten Gases von wesentlichem Einfluss auf die erreichbare Concentration an Ozon sein würde.

Leiteten wir das Gas ohne jegliche Kühlung durch die Lampe, indem wir durch den eingesetzten Glaskühler kein Wasser fliessen liessen, so wurde keine merkbare Menge Ozon gefunden.

Die Messung der Temperatur, die sich, trotzdem das Quarzgefäss doppelwandig und der Raum zwischen beiden Wänden sorgfältig evacuirt war, bei verschlossenem Einsatzgefäss bald einstellte, gab hierüber Aufschluss. Wir fanden eine Mindesttemperatur von 270°, bei welcher, wie man schon lange weiss, Ozon garnicht existenzfähig ist. Wurde jedoch durch den Glaskühler Leitungswasser gesandt, so kühlte das in dem engen, 1 mm weiten Raum zwischen der inneren erwärmten Qarzwand und der kalt gehaltenen Aussenwand des Glaskühlers sich durchschiebende Gas die Quarzwand selbst ab, dementsprechend wurden jetzt auch sehr merkliche Mengen Ozon festgestellt.

a) Einfluss der Geschwindigkeit des Kühlwassers.

In Tabelle 1 besass das Kühlwasser von 15° nur etwa zwei Drittel der Geschwindigkeit wie in Tabelle 2. Die Tabellen geben unter »No.« die Nummer des Versuches, unter »AL« bezw. »AE« die Stromstärke in der Lampe bezw. in dem den Sauerstoff liefernden Elektrolyseur, beide in Ampères. Unter »Titer« sind die Cubiccentimeter $^1/_{100}$ Thiosulfat angegeben, die zur Titration des von Ozon ausgeschiedenen Jods verbraucht wurden, unter »mg Ozon« die hieraus berechnete Ozonmenge und unter »Gew.-Proc.« der Gehalt des Sauerstoffes an Gewichtsprocent Ozon. Hierzu war das Gewicht der Gesamtsauerstoffmenge aus der Stromstärke im Elektrolysirapparat berechnet. Die Versuchsdauer betrug jeweils 15 Minuten.

Tabelle 1.

No.	A—L	A—E	Titer	mg O_3	Gew.-Proc. O_3
1	5.1	3.01	1.69	0.406	0.182
2	5.1	3.01	1.80	0.432	0.193
3	5.1	3.01	1.81	0.434	0.194

[1]) Clement, Bildung des Ozons bei hoher Temperatur, Ann. Phys. 14, 334 [1904].

Tabelle 2.

No.	A—L	A—E	Titer	mg O_3	Gew.-Proc. O_3
1	5.1	3.01	2.03	0.487	0.217
2	5.1	3.01	2.05	0.492	0.219
3	5.1	3.01	2.06	0.494	0.221

Der Vergleich der Tabellen 1 und 2 zeigt, dass mit zunehmender Geschwindigkeit des Kühlwassers, also intensiverer Kühlung die erzeugte Ozonmenge zunimmt, wodurch bei gleichbleibender Stärke des Gasstromes auch der Procentgehalt grösser wird.

b) Einfuss der Temperatur des Kühlwassers.

Um den Einfluss der Temperatur direct zu erweisen, drückte man Kühlwasser mit constanter Geschwindigkeit mittels einer durch einen Elektromotor angetriebenen Schlauchpumpe durch den Glaskühler. Der Kreislauf des Wassers war im wesentlichen der, dass es aus der Pumpe durch eine von aussen kühlbare Bleischlange, durch ein Gefäss mit dem Thermometer 1, durch den Glaskühler, durch ein Gefäss mit dem Thermometer 2 und zurück zur Pumpe gelangte. T_1 und T_2 geben die Temperaturen des Wassers vor Eintritt bezw. nach Austritt aus dem Glaskühler an. Die Geschwindigkeit des Wassers war erheblich geringer als die des Leitungswassers.

Tabelle 3.

No.	A—L	A—E	T_1	T_2	Titer	mg O_3	Gew.-Proc. O_3
1	5	3	$21^1/_2{}^0$	$22^1/_2{}^0$	1.35	0.324	0.145
2	5	3	22^0	23^0	1.61	0.386	0.173
3	5	3	22^0	23^0	1.62	0.389	0.174

Bleischlange von aussen durch Wasser von Zimmertemperatur gekühlt.

Tabelle 4.

No.	A—L	A—E	T_1	T_2	Titer	mg O_3	Gew.-Proc. O_3
1	5	3	$+1^0$	$+2^0$	1.81	0.434	0.194
2	5	3	$+1^0$	$+2^0$	1.79	0.430	0.192
3	5	3	$+1^0$	$+2^0$	1.81	0.434	0.194

Bleischlange von aussen mit Eis gekühlt.

Tabelle 5.

No	A—L	A—E	T_1	T_2	Titer	mg O_3	Gew.-Proc. O_3
1	5	3	-10^0	$-2^1/_2{}^0$	2.27	0.545	0.244
2	5	3	-10^0	$-2^1/_2{}^0$	2.4	0.576	0.258
3	5	3	-10^0	$-2^1/_2{}^0$	2.21	0.530	0.237

Im Kreislauf Chlorcalciumlösung statt Wasser, Bleischlange von aussen mit Kältemischung gekühlt.

Der Vergleich der Tabellen 3, 4 und 5 zeigt deutlich den Einfluss der Temperatur der Kühlflüssigkeit, mit sinkender Temperatur steigt der Procentgehalt des Gases beträchtlich an.

Da die Lampe unter Wasser brennt, so erscheint es ausgeschlossen, dass die verstärkte Kühlung im Glaskühler auf die Lampe noch erheblich kühlend einwirkt und so die Art der Lichtemission in einem für die Ozonbildung günstigen Sinne beeinflusst.

2. Einfluss der Lichtstärke.

Bei constant gehaltener Kühlung durch Leitungswasser und möglichst constantem Gasstrom wurde nunmehr die Lampenstromstärke und damit die Lichtstärke variirt. Die Spannung der Lampe betrug rund 20 Volt.

Tabelle 6.

No.	A—L	A—E	Titer	mg O_3	Gew.-Proc. O_3
1	2	2.96	1.68	0.403	0.183
2	2	2.99	1.68	0.403	0.181
3	3	3.01	2.00	0.480	0.214
4	3	3.00	2.00	0.480	0.215
5	6,5	3.00	2.09	0.502	0.224
6	6,5	3.00	2.10	0.504	0.226
7	8	3.00	2.02	0.485	0.217
8	8	3.00	2.04	0.490	0.219

Zunächst nimmt also mit zunehmender Lichtstärke die Ausbeute an Ozon zu, schliesslich aber wieder ab. Letzteres rührt nach unserer Meinung daher, dass schliesslich mit weiter zunehmender Lampenstromstärke die Temperatur zu sehr gesteigert wird, wodurch die Zerfallsgeschwindigkeit des entstandenen Ozons erhebliche Werthe annimmt.

3. Einfluss der Stärke des Gasstromes.

Die abkühlende Wirkung des Gases auf die Quarzwand haben wir bereits früher erwähnt. Es war daher zu erwarten, dass bei Verstärkung der Gasstromgeschwindigkeit die absolute Menge des erzeugten Ozons vermehrt würde, einerseits deshalb, weil die kühlende Wirkung auf die Quarzwand hierdurch gesteigert wird, andererseits auch darum, weil das schneller weggeführte Ozon vor Erwärmung und damit vor dem Zerfall geschützt wird. Der Procentgehalt des Gases an Ozon jedoch würde dabei wahrscheinlich abnehmen.

Tabelle 7 bestätigt unsere Vermuthungen.

Tabelle 7.

No.	A—L	A—E	Titer	mg O_3	Gew.-Proc. O_3
1	5	2.03	1.59	0.382	0.253
2	5	2.06	1.59	0.382	0.249
3	5	3.09	2.20	0.528	0.230
4	5	3.10	2.25	0.540	0.234
5	5	3.95	2.47	0.593	0.201
6	5	4.00	2.38	0.571	0.192

Man sieht, dass bei Verdoppelung der Stärke des Gasstromes (von 2 auf 4 Ampères) die absolute Menge des von der Lampe erzeugten Ozon sich beinahe ebenfalls verdoppelt, wogegen der Prozentgehalt nur auf $^4/_5$ des erstes Betrages sinkt. Ob bei weiterer Verstärkung des Gasstromes die Ausbeuteverhältnisse sich ebenso weiter verbessern werden, steht vorerst dahin.

4. Einfluss der Reinheit des Sauerstoffs.

Wir haben schliesslich unseren reinen Sauerstoff auf verschiedene Gehalte an Wasserdampf gebracht, indem wir ihn ein Mal nur mit Chlorcalcium, das andere Mal mit concentrirter Schwefelsäure trockneten. Wir sind jedoch augenblicklich noch nicht in der Lage, hierüber eindeutige Ergebnisse mittheilen zu können.

Was sich jedoch auf Grund der vorliegenden Ergebnisse sagen lässt, ist kurz folgendes:

Die Ozonisirung des Sauerstoffs durch ultraviolettes Licht erfolgt, wenn die Temperatur des Gases nicht zu hoch ist. Sie bleibt praktisch aus, wenn das Gas Temperaturen über 270° hat, weil dann die Reaction

$$3\,O_2 \rightleftharpoons 2\,O_3$$

in Folge Wärmezufuhr von rechts nach links schneller verläuft als sie von links nach rechts von Statten geht durch Absorption der

Energie des ultravioletten Lichtes. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit denen von Clement[1]) aus dem Nernst'schen Institut, wonach die Zerfallgeschwindigkeit des Ozons mit zunehmender Temperatur rasch anwächst. Andererseits erklären sie die Thatsache, dass z. B. bei der bekannten Heraeus'schen Quarzquecksilberlampe der Ozongeruch bald nach der Zündung der Lampe wesentlich abnimmt. Das an der heiss werdenden einfachen Quarzwand jener Lampe entstehende Ozon zerfällt in Folge der Wärme gleich wieder, bezw. es entsteht dicht am heissen Quarz wenig Ozon mehr. Allerdings dürfte die allmählich eintretende Aenderung in der spectralen Vertheilung des Lichtes im gleichen Sinne wirken.

Die zahlenmässig belegten Einflüsse von Lichtstärke der Lampe und von Kühlung und Geschwindigkeit des Gasstromes decken sich völlig mit dem, was über die Beeinflussung der Ozonbildung bei der stillen elektrischen Entladung z. B. in den Siemens'schen Ozonapparaten bekannt ist und scheinen ein Beweis für die Richtigkeit der Warburg'schen Anschauung[2]) zu sein, dass die Ozonbildung bei der stillen elektrischen Entladung auf das dabei auftretende ultraviolette Licht zurückzuführen ist.

Der Eine von uns hat vor kurzem gezeigt, dass die Violettfärbung manganhaltiger Gläser, die das Sonnenlicht auf hohen Bergeshöhen in Monaten und Jahren, in unseren Niederungen erst in Jahrzehnten bewirkt, weil der ultraviolette Theil seines Spectrums von der Erdatmosphäre stark absorbirt wird, sich mit der von uns benutzten Lampe in wenigen Stunden reproduciren lässt.

Bei dieser erwähnten Absorption des ultravioletten Sonnenlichts durch unsere Erdatmosphäre entsteht, wie man wohl jetzt allgemein auf Grund der Lenard'schen Beobachtungen[3]) annimmt, in den oberen Luftschichten Ozon, das dann, wenn es in tiefere Regionen hinabsinkt, durch oxydable Substanzen zerstört wird.

Wir sind augenblicklich mit der Abänderung unserer Apparatur beschäftigt, um uns von der störenden Wirkung der Wärmestrahlung noch mehr als bisher frei zu machen. Da wir hierzu geraumer Zeit bedürfen werden, übergeben wir unsere bisherigen Ergebnisse der Oeffentlichkeit. Soviel wir jedoch aus einigen vorläufigen Versuchen gesehen haben, ist die Ausbeute an Ozon noch erheblicher Steigerung fähig.

Berlin, im Juli 1905.

---

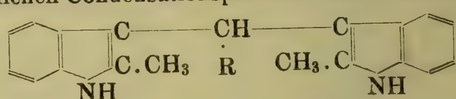
[1]) loc. cit. [2]) loc. cit. [3]) loc. cit.

459. Martin Freund und Gustav Lebach[1]): Ueber Indolfarbstoffe[2]).

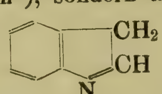
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des phys. Vereins zu Frankfurt a/M.]

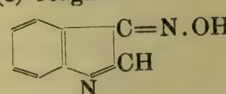
(Eingegangen am 8. Juli 1905.)

Vor einiger Zeit beobachtete Hr. Geheimrath Professor Dr. P. Ehrlich, dass eine intensive Rothfärbung eintritt, wenn man zu der alkoholischen Lösung von Methylketol und Dimethylamidobenzaldehyd etwas Salzsäure zufügt[3]). Auf seine Anregung haben wir die Erscheinung näher untersucht und festgestellt, dass sie auf der Bildung eines Rosindols beruht. Mit diesem Namen haben E. Fischer und Wagner[4]) die Farbstoffe belegt, deren zugehörige Leukoverbindungen aus einem Molekül eines Aldehyds und zwei Molekülen Indol oder Derivaten desselben unter Wasserabspaltung entstehen. Für die mit Methylketol erhältlichen Condensationsproducte hat Fischer[5]) die Formel:



sehr wahrscheinlich gemacht, und die Resultate der vorliegenden Untersuchung bestätigen dieselbe. Es ist uns nämlich gelungen, zu zeigen, dass Aldehyde auch in dem molekularen Verhältniss von 1:1 mit Methylketol unter Austritt von Wasser zu reagiren vermögen, wenn man in absoluter alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Chlorwasserstoff arbeitet. Die Bildung dieser Condensationsproducte, welche als »Monoketole« bezeichnet werden sollen zum Unterschied von den schon länger bekannten »Diketolen«, erklärt sich ohne weiteres, wenn man annimmt, dass das Methylketol unter diesen Umständen nicht in der Iminform[6]), sondern als Indolenin (I) reagirt.

I. 

II. 

Die Körper würden sich dieser Auffassung zufolge den von Spica und Angelico[7]) studirten Nitrosoderivaten, z. B. II, zur Seite stellen

---

[1]) Mein talentvoller und eifriger Mitarbeiter, welcher nach Abschluss der vorliegenden Versuche in die Technik übergetreten war, hat leider bei einem beklagenswerthen Unfall durch Einathmen von Schwefelwasserstoff sein Leben verloren. Fr.

[2]) Vergl. diese Berichte 36, 308 [1903]; 37, 322 [1904].

[3]) Vergl. auch Zeitschr. für phys. Chem. 44, 161 [1905].

[4]) Diese Berichte 20, 815 [1887] und Ann. d. Chem. 242, 372.

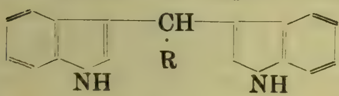
[5]) Diese Berichte 19, 2988 [1889].

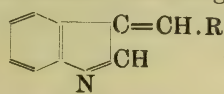
[6]) Vergl. Plancher, diese Berichte 31, 1892 [1898].

[7]) Vergl. Spica und Angelico, Chem. Centralblatt 1899, II, 717.

und sollten wie dieses basische Eigenschaften besitzen. In der That werden sie bei der Darstellung in Form ihrer chlorwasserstoffsauren Salze gewonnen. Als weitere Bestätigung der angenommenen Constitution dient der Umstand, dass, wenn man von einem am Stickstoff substituirten Indol ausgeht, bei welchem Umlagerung in die Indoleninform nicht möglich ist, auch die Condensation mit einem Molekül Aldehyd sich nicht durchführen liess. Die Beziehungen der beiden Reihen von Condensationsproducten erwiesen sich als sehr enge, indem es gelang, einige derselben in einander überzuführen.

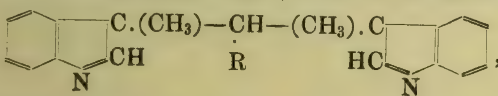
Diesem Verhalten tragen die folgenden Formeln Rechnung:





.

Die Fischer'schen Körper leiten sich demzufolge von der gewöhnlichen Indolform ab und besitzen, wie zu erwarten, keine basischen Eigenschaften. Eine Ausnahme dürfte das von Wenzing[1]) beschriebene Benzylidendiskatol machen, welches auf Grund der Formel:

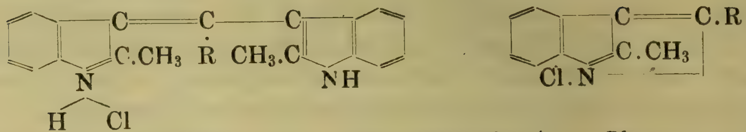


zur Salzbildung befähigt sein müsste, worüber sich leider in der Abhandlung keine Angabe vorfindet.

Wie E. Fischer gezeigt hat, geht das Benzylidendiketol beim Oxydiren in einen rothen Farbstoff über. Dies gilt allgemein für sämmtliche Diketole; Substitution im Benzolkern bewirkt keine wesentliche Aenderung des Farbentones. Auch die Monoketole liefern nach unseren Beobachtungen bei der Oxydation Farbstoffe, die aber fast durchgängig eine blaue Nuance zeigen. Die Darstellung beider Reihen von Farbstoffen erfolgt stets in der Weise, dass das in Alkohol oder Aceton gelöste Condensationsproduct mit circa der Hälfte seines Gewichtes an Chloranil und wenig alkoholischer Salzsäure so lange digerirt wurde, bis keine Veränderung des Farbtones mehr eintrat. Dann wurde zur Trockne verdampft und durch Extraction mit Aether Chloranil und dessen Umwandelungsproducte entfernt. Die Farbstoffe sind in Wasser und verdünnten Säuren entweder garnicht oder sehr schwer löslich. Die Ausfärbungen auf Seide, Wolle und tannirte Baumwolle wurden in stark mit Wasser verdünnter alkoholischer Lösung vorgenommen. Von den blauen, aus den Monoketolen erhaltenen Farbstoffen wurde keiner analysirt, weil es nicht gelang, sie krystallisirt zu erhalten; man wird aber nicht fehlgehen, wenn man sie zu

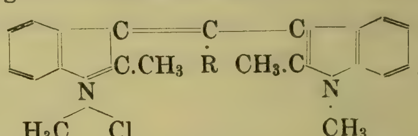
[1]) Ann. d. Chem. 239, 239.

den rothen Farbstoffen in nahe Beziehung bringt, wie folgende Formeln es darthun:

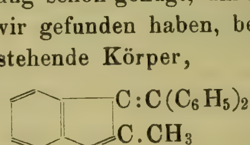


Rothe ⟶ Farbstoffe ⟵ Blaue.

Diese Schreibweise der rothen Farbstoffe entspricht der chinoïden Form und steht zu der lactonartigen Auffassung, welche Fischer und Wagner in Vorschlag gebracht haben, in keinerlei Gegensatz. Bei der Reduction lagern sich zwei Wasserstoffatome an die Endpunkte der conjugirten Doppelbindung, wobei unter Bildung einer neuen Doppelbindung der Indolenincomplex in den Indolrest übergeht. Die Condensationsproducte, welche aus 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. eines stickstoffalkylirten Indols erhalten werden, liefern ebenfalls Farbstoffe, die analog zu formuliren sind, z. B.:

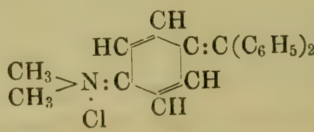


Die Farbstoffe aus den Diketolen sind, worauf schon E. Fischer hingewiesen hat, den Triphenylmethanstoffen vergleichbar. Es ist beachtenswerth, dass die Anwesenheit nur eines Indolenincomplexes im Molekül der Verbindung schon genügt, um Letzterer Farbstoffcharakter zu verleihen. Wie wir gefunden haben, besitzt der aus Benzophenon und Methylketol entstehende Körper,



,

färberische Eigenschaften, während die damit vergleichbaren Salze des Dimethylamido-diphenylcarbinol,

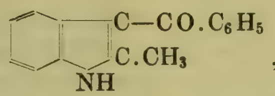


,

nicht färben.

Wie das Benzophenon, so lassen sich auch andere aromatische Ketone mit Indolen leicht zu Farbstoffen condensiren. Die von E. Fischer aus Benzoylchlorid und Methylketol ausgeführte Synthese

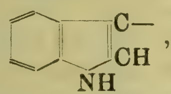
des Dimethylrosindols vollzieht sich jedenfalls auf dem Umweg über das Keton:



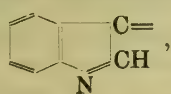
welches mit einem Mol. Methylketol den Farbstoff liefert.

Eine grosse Zahl analoger Synthesen aus verschiedenen aromatischen Ketonen und substituirten Indolen ist in einer Reihe von Patenten der Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. in Elberfeld beschrieben worden[1]).

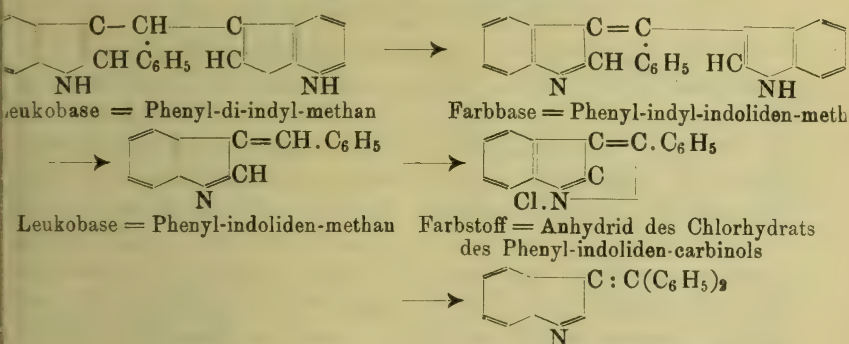
Es dürfte angezeigt sein, für die hierher gehörenden Verbindungen eine einheitliche Nomenclatur einzuführen und wir möchten vorschlagen, den einwerthigen Indolrest,



als »Indyl«, den vom Indolenin sich herleitenden zweiwerthigen Complex,



als »Indolenyliden« oder abgekürzt »Indoliden« zu benennen. Es würden sich dann z. B. folgende Bezeichnungen ergeben:



Leukobase = Phenyl-di-indyl-methan

Farbbase = Phenyl-indyl-indoliden-methan

Leukobase = Phenyl-indoliden-methan

Farbstoff = Anhydrid des Chlorhydrats des Phenyl-indoliden-carbinols

Diphenyl-indoliden-methan.

p-Dimethylamido-di-α-methylindyl-methan,

$(CH_3)_2N.C_6H_4.CH(C_9H_8N)_2$.

1.5 g Dimethylamidobenzaldehyd und 2.6 g Methylketol werden in ca. 30 ccm einer Mischung von 2 Vol. Aceton und 1 Vol. Alkohol gelöst. Zur Condensation fügt man 4—5 Tropfen 20-procentiger Salz-

[1]) Vergl. Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenindustrie 6, 235 ff.

säure hinzu und versetzt, nach kurzem Stehenlassen, mit etwas Alkali und Wasser, wobei gewöhnlich zunächst ein Oel ausfällt, das allmählich krystallinisch erhärtet. Wenn man aus Alkohol + Aceton umkrystallisirt, erhält man weisse Nadeln vom Schmp. 240—242°. Löslich in Benzol, Chloroform, schwer in Alkohol und Aether, leicht in Aceton und Eisessig, unlöslich in Ligroïn und Wasser.

0.1415 g Sbst.: 0.4264 g CO_2, 0.0898 g H_2O. — 0.1972 g Sbst.: 18.7 ccm N (19.5°, 758 mm).

$C_{27}H_{27}N_3$. Ber. C 82.44, H 6.87, N 10.68.
Gef. » 82.18, » 7.05, » 10.84.

Zur Darstellung des Farbstoffes wurden 2 g dieser Substanz, gelöst in 25 ccm Aceton mit 1 g Chloranil, gelöst in 15 ccm Aceton und etwas alkoholischer Salzsäure einige Zeit gekocht und die tief dunkelrothe Lösung eingedampft. Der Rückstand, mehrfach mit Aether extrahirt, bildet ein braunviolettes Pulver, fast unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure mit rother Farbe, die auch durch Säureüberschuss nicht verändert wird. In Alkohol und Aceton ist der Farbstoff leicht löslich; durch Zusatz von Salzsäure und Zinkstaub tritt beim Erwärmen Entfärbung ein. Die mit Ammoniak oder Alkali aus dem Sauerstoff abgeschiedene Base löst sich in Alkohol mit brauner Farbe. Der Farbstoff zieht intensiv roth auf.

p-Dimethylamidophenyl-α-methylindoliden-methan, $(CH_3)_2N.C_6H_4.CH:C_9H_7N$.

In die Lösung von 1.5 g Dimethylamidobenzaldehyd und 1.3 g Methylketol in ca. 12 ccm absolutem Alkohol wird ohne Kühlung Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, dann verdunstet und der Rückstand mit Ammoniak verrieben, wobei das Condensationsproduct als bräunliches, krystallinisches Pulver erhalten wird. Zur Reinigung löst man in Aceton und fällt fractionirt mit Wasser, wobei die zuerst abgeschiedenen Antheile verworfen werden. Das Product, auf Thon getrocknet und dann mit Aether ausgekocht, bildet ein bräunlich-violettes Pulver, welches gegen 295° erweicht und bei 305° schmilzt. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform, Benzol und besonders in Aceton, unlöslich in Aether und Ligroïn.

0.1121 g Sbst.: 0.3364 g CO_2, 0.0744 g H_2O.

$C_{18}H_{18}N_2$. Ber. C 82.44, H 6.87.
Gef. » 81.84, » 7.37.

Die Lösung des Körpers (2 Gewichtstheile) in Aceton färbt sich beim Erwärmen mit Chloranil (1 Gewichtstheil) und etwas alkoholischer Salzsäure intensiv dunkelblau. Der Farbstoff bildet ein dunkelbraunes Pulver mit metallischem Reflex, schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol. Durch Zinkstaub und Eisessig

entfärbt sich die Lösung beim Erwärmen. Das Filtrat färbt sich durch Chloranil wieder blau. Die freie Base, durch Alkali aus dem Farbstoff abgeschieden, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol mit brauner Farbe. Der Farbstoff zieht violettstichig blau auf.

Jodmethylat des *p*-Dimethylamidophenyl-di-*α*-methylindyl-methan, $J(CH_3)_3 \vdots N.C_6H_4.CH(C_9H_8N)_2$.

Molekulare Mengen der Componenten wurden in concentrirter, alkoholischer Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, und nach einigem Stehen das Condensationsproduct durch Wasser gefällt. Durch nochmaliges Aufnehmen in Alkohol und Wasserzusatz bis zur Trübung scheiden sich allmählich weisse Nädelchen, Schmp. 181—182°, ab, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Aether, Chloroform und Eisessig, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroïn und Wasser.

0.2225 g Sbst.: 0.4943 g CO_2, 0.1198 g H_2O. — 0.4820 g Sbst.: 0.2095 g AgJ.

$C_{28}H_{30}N_3J$.	Ber.	C 60.93,	H 5.6,	J 23.74.
	Gef.	» 60.58,	» 5.98,	» 23.48.

Der aus dem Jodmethylat erhältliche Farbstoff zieht rosaviolett auf.

Chlor-*p*-dimethylamido-phenyl-di-*α*-methylindyl-methan, $\overset{Cl}{(CH_3)_2N}{>}C_6H_3.CH(C_9H_8N)_2$.

3.5 g *o*-Chlor-*p*-dimethylamido-benzaldehyd und 5 g Methylketol wurden in ca. 50 ccm Alkohol gelöst, 10 ccm Salzsäure (20 pCt.) zugefügt und nach kurzem Stehen aus der stark gefärbten Lösung durch Zusatz von Wasser und etwas Alkali das Condensationsproduct ausgefällt. Aus Acetonlösung durch Wasser ausgespritzt, werden weisse Nadeln, Schmp. 236°, erhalten. Leicht löslich in Aceton, etwas schwerer in Chloroform und Benzol und Eisessig, sehr wenig in Alkohol.

0.1300 g Sbst.: 0.3628 g CO_2, 0.0750 g H_2O. — 0.1319 g Sbst.: 0.3674 g CO_2, 0.0779 g H_2O.

$C_{27}H_{26}N_3Cl$.	Ber.	C 75.78,	H 6.08.
	Gef.	» 76.1, 75.95,	» 6.4, 6.56.

Der bei der Oxydation entstehende Farbstoff zieht violettstichig roth auf.

o-Chlor-*p*-dimethylamido-phenyl-*α*-methylindoliden-methan, $(CH_3)_2N.C_6H_3Cl.CH:C_9H_7N$.

2.8 g *o*-Chlor-*p*-dimethylamidobenzaldehyd und 2 g Methylketol wurden in 16 ccm ganz absolutem Alkohol gelöst und Chlorwasserstoff bis zur

Sättigung eingeleitet. Die rothbraune Farbe der Lösung schlug beim Eindampfen in blauviolett um. Der Rückstand wurde mit Ammoniak zerlegt, die erhaltene Base in Aceton gelöst und mit Wasser zunächst eine unreine, dann eine reinere Fraction gefällt. Letztere, nochmals mit Aether ausgekocht, fing gegen 270° an zu sintern und war gegen 282° geschmolzen. Die Substanz ist schwach gelbbraun, leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer in Alkohol und sehr schwer in Aether.

0.1905 g Sbst.: 0.5045 g CO_2, 0.095 g H_2O. — 0.1352 g Sbst.: 0.3584 g CO_2, 0.068 g H_2O. — 0.2402 g Sbst.: 0.1144 g AgCl. — 0.1584 g Sbst.: 13.8 ccm N (22.5°, 755 mm).

$C_{18}H_{17}N_2Cl$. Ber. C 72.85, H 5.73, N 9.44, Cl 11.97.
Gef. » 72.23, 72.29, » 5.5, 5.58, » 9.78, » 11.77.

Der mit Chloranil daraus gewonnene Farbstoff färbt die Faser blauviolett.

o-Chlor-*p*-dimethylamidophenyl-di-(*N*)-äthyl-*α*-methyl-indyl-methan, $(CH_3)_2N.C_6H_3Cl.CH(C_8H_4(CH_3)N.C_2H_5)_2$.

0.92 g Aldehyd und 1.59 g *n*-Aethyl-*α*-methylindol[1]) wurden in 6 ccm Alkohol gelöst, 6 Tropfen 20-procentiger Salzsäure hinzugefügt, wobei die Condensation eintrat. Auf Wasserzusatz scheidet sich das Product krystallinisch aus; durch Lösen in Aceton und Ausspritzen mit Wasser werden feine, weisse Nadeln vom Schmp. 219° erhalten. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Eisessig, schwerer in Aceton, sehr wenig in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn und Wasser.

0.1164 g Sbst.: 0.3294 g CO_2, 0.076 g H_2O.

$C_{31}H_{34}N_3Cl$. Ber. C 76.95, H 7.03.
Gef. » 77.18, » 7.25.

Beim Oxydiren bildet sich ein violettblau aufziehender Farbstoff.

Farbstoff aus Phenyl-*α*-methyl-indoliden-methan.

Das Diketol, $C_6H_5.CH(C_9H_8N)_2$, sowie der daraus entstehende rothe Farbstoff ist bereits von E. Fischer beschrieben worden. Die Isolirung des Monoketols, $C_6H_5.CH:C_9H_7N$, in reinem Zustande ist uns trotz mehrfacher Versuche nicht geglückt. Wir haben daher den Farbstoff direct dargestellt.

4 g Benzaldehyd, gelöst in 15 ccm gesättigter, alkoholischer Salzsäure wurde vermischt mit 5.2 g Methylketol, gelöst in 15 ccm alkoholischer Salzsäure. Unter starker Erwärmung trat Braunfärbung ein und beim Erkalten schied sich eine halbfeste Masse ab; durch Zusatz von 50 ccm Aceton wurde

[1]) Wir verdanken dies Präparat den Farbwerken vorm. Baeyer & Co., Elberfeld.

wieder Alles in Lösung gebracht, dann 5 g Chloranil zugegeben, einige Zeit im Sieden erhalten, wobei intensive Blaufärbung eintrat. Der beim Eindampfen verbleibende Rückstand wurde mehrmals mit Aether extrahirt und bestand dann aus einem schwarzblauen Pulver, unlöslich in Wasser und Salzsäure, löslich in Alkohol mit blauer Farbe. Die alkoholische, mit Wasser stark verdünnte und mit etwas Essig versetzte Lösung zog auf Seide graublau, auf dem Wasserbade.

o-Chlorphenyl-di-α-methylindyl-methan, $Cl.C_6H_4.CH[C_8H_5(CH_3)N]_2$.

3 g *o*-Chlorbenzaldehyd und 5.5 g Methylketol wurden in der erforderlichen Menge Alkohol gelöst und 2—3 Tropfen Salzsäure zugefügt, wonach sich bald ein Krystallbrei ausscheidet. Das Product krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, welche bei 230° sintern und bei 240° geschmolzen sind. Löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Eisessig, Aether, ziemlich schwer in Benzol, Ligroïn, unlöslich in Wasser.

0.2994 g Sbst.: 0.1098 g AgCl. — 0.2386 g Sbst.: 16.8 ccm N (16°, 764 mm).

$C_{25}H_{21}ClN_2$. Ber. N 7.28, Cl 9.23.
Gef. » 7.61, » 9.07.

Der daraus erhaltene Farbstoff zieht himbeerroth auf.

o-Chlorphenyl-α-methylindoliden-methan, $Cl.C_6H_4.CH:C_8H_4(CH_3)N$.

2.82 g *o*-Chlorbenzaldehyd werden in 10 ccm mit Chlorwasserstoff gesättigtem, absolutem Alkohol gelöst, und 2.62 g Methylketol unter Kühlung hineingerührt, wobei eine reichliche Ausscheidung von Krystallen eintritt, die man sofort auf Thon bringt. Sie bilden goldglänzende, schwach hellbräunlich gefärbte, feine Schuppen, welche gegen 185° sintern und bei 194—195° unter Zersetzung schmelzen und die Zusammensetzung eines Chlorhydrats zeigen. Löslich in Alkohol, Aceton, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

0.2352 g Sbst.: 0.5716 g CO_2, 0.098 g H_2O. — 0.2096 g Sbst.: 0.2050 g AgCl.

$C_{16}H_{13}NCl_2$. Ber. C 66.20, H 4.48, Cl 24.44.
Gef. » 66.28, » 4.63, » 24.19.

Der Farbstoff lässt sich ohne Isolirung dieses Condensationsproductes darstellen; er giebt eine intensiv blaue Lösung, die mit graublauer Farbe aufzieht.

o-Nitrophenyl-di-*α*-methylindyl-methan,
$NO_2.C_6H_4.CH[C_8H_5(CH_3)N]_2$.

Molekulare Mengen von *o*-Nitrobenzaldehyd und *α*-Methylketol verflüssigen sich beim Verreiben und die Mischung erhärtet nach kurzem Erwärmen. Das mit warmem Alkohol verriebene und gewaschene Product wird in Aceton gelöst und mit Wasser ausgespritzt. Aus viel absolutem Alkohol lässt es sich umkrystallisiren; schwach hellgelbe Nädelchen, Schmp. 244°, schwer löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, leicht in Aceton und Eisessig. Der Körper lässt sich auch aus dem Chlorhydrat des unten beschriebenen Monoketols erhalten, indem man es in Aceton-Alkohol löst, die berechnete Menge Methylketol und einige Tropfen wässrige Salzsäure zufügt. Nach einiger Zeit fällt man mit Wasser, unter Zusatz von etwas Ammoniumhydroxyd und krystallisirt den Niederschlag um.

0.2547 g Sbst.: 0.7116 g CO_2, 0.1280 g H_2O.

$C_{25}H_{21}N_3O_2$. Ber. C 75.94, H 5.31.
Gef. » 76.20, » 5.58.

Der Eintritt der Nitrogruppe in *o*-Stellung verursacht eine etwas hellere Rothfärbung, mit einem Stich in's Violett.

o-Nitrophenyl-*α*-methylindoliden-methan,
$(NO_2)C_6H_4.CH:C_8H_4(CH_3)N$.

3 g *o*-Nitrobenzaldehyd und 2.6 g Methylketol wurden in je 20 ccm absolut-alkoholischer Salzsäure gelöst und zusammengegossen. Es scheiden sich hellbräunliche, goldschimmernde Krystalle aus, welche durch Waschen mit alkoholischer Salzsäure leicht rein erhalten werden. Schmp. 150°, vorher schon sich dunkelfärbend.

0.1960 g Sbst.: 0.4588 g CO_2, 0.0824 g H_2O. — 0.3509 g Sbst.: 0.1701 g AgCl. — 0.2090 g Sbst.: 18.3 ccm N (26°, 743 mm).

$C_{16}H_{12}N_2O_2HCl$. Ber. C 63.89, H 4.32, N 9.3, Cl 11.81.
Gef. » 63.68, » 4.67, » 9.49, » 11.99.

Der Körper ist ein Chlorhydrat, welches in Wasser unlöslich ist und beim Erwärmen damit in die freie Base und Salzsäure zerfällt. Er löst sich leicht in Aceton, Chloroform und Alkohol. Die freie Base, durch Verreiben mit Ammoniumhydroxyd bereitet, ist hellgelbbraun gefärbt, schmilzt gegen 210°, vorher sinternd, und löst sich in heissem Aether und Ligroïn, im Gegensatz zum Chlorhydrat.

0.2036 g Sbst.: 19.1 ccm N (24°, 766 mm).

$C_{16}H_{12}N_2O_2$. Ber. N 10.6. Gef. N 10.61.

Der Farbstoff zeigt einen bräunlichen Thon.

o-Nitrophenyl-di-*N*-äthyl-*α*-methylindyl-methan,
$(NO_2)C_6H_4.CH[C_8H_4(CH_3)N.(C_2H_5)]_2$.

Bringt man 1 Mol. des Aldehyds und 1 Mol. *N*-äthyl-methylketol, beide in alkoholischer Salzsäure gelöst, zusammen, so tritt nur die Hälfte des angewandten Aldehyds in Reaction und es scheidet sich das Diketol krystallinisch aus, welches aus Aceton durch Ausspritzen mit Wasser in hellgelben Nädelchen, Schmp. 222—221° erhalten wird. Schwer löslich in Aceton, Alkohol und Aether, leicht in Chloroform, mässig in Benzol und Eisessig.

0.1245 g Sbst.: 0.3518 g CO_2, 0.0739 g H_2O.

$C_{29}H_{29}N_3O_2$. Ber. C 77.16, H 6.43.
Gef. » 77.06, » 6.59.

Der Farbstoff färbt lebhaft röthlich-violett.

p-Nitrophenyl-di-*α*-methylindyl-methan,
$(NO_2)C_6H_4.CH[C_8H_5(CH_3)N]_2$.

1 Mol. *p*-Nitrobenzaldehyd und 2 Mol. Methylketol condensiren sich in alkoholischer Lösung, bei Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure, momentan unter Abscheidung von gelben Krystallen, welche bei 238° schmelzen. Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol.

0.2150 g Sbst.: 0.5980 g CO_2, 0.1009 g H_2O. — 0.2370 g Sbst.: 22 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{25}H_{21}N_3O_2$. Ber. C 75.94, N 10.63.
Gef. » 75.85, » 10.48.

Der Farbstoff färbt rothviolett.

m-Oxyphenyl-di-*α*-methylindyl-methan,
$(OH)C_6H_4.CH[C_8H_5(CH_3)N]_2$.

Molekulare Mengen der Componenten in 50-procentigem Alkohol gelöst, condensiren sich auf Zusatz von wenig Salzsäure. Das mit Wasser ausgefällte zersetzliche Product wurde mit Wasser und wenig Schwefelammon erwärmt, wobei es zunächst zusammenschmilzt, dann aber krystallinisch wird und bei 222° schmilzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, weniger in Chloroform und Benzol. Unlöslich in Wasser, löslich in verdünntem Alkali.

0.2096 g Sbst.: 0.633 g CO_2, 0.124 g H_2O. — 0.27 g Sbst: 17.3 ccm N (17°, 753 mm).

$C_{25}H_{22}N_2O$. Ber. C 81.96, H 6.00, N 7.65.
Gef. » 82.36, » 6.57, » 7.36.

m-Oxyphenyl-*α*-methylindolyden-methan,
$(OH)C_6H_4.CH(C_8H_4(CH_3)N)$.

Zur Lösung von 4.88 g *m*-Oxybenzaldehyd in 25 ccm absoluter alkoholischer Salzsäure wurden 5.2 g Methylketol zugegeben, wobei

unter Braunfärbung und Erwärmung sich das Chlorhydrat in gelbbraunen, goldschimmernden Schuppen ausschied, welche mit Ligroïn gewaschen wurden. Es schwärzt sich von 160° ab und zersetzt sich bei 210—220°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aceton, Aether Chloroform, Benzol, unlöslich in Wasser.

0.1570 g Sbst.: 0.406 g CO_2, 0.0771 g H_2O.

$C_{16}H_{14}ONCl$. Ber. C 70.71, H 5.15.
Gef. » 70.52, » 5.45.

Der Farbstoff färbt braunviolett.

o-Oxyphenyl-di-*α*-methylindyl-methan,
$HO.C_6H_4.CH[C_8H_5(CH_3)N]_2$.

Aus einer Lösung von 12 g Salicylaldehyd und 26.2 g Methylketol, in 100 ccm Alkohol scheidet sich nach Zusatz von 2 Tropfen Salzsäure eine reichliche Menge von Nadeln aus, Schmp. 226°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol.

0.1551 g Sbt.: 0.4662 g CO_2, 0.084 g H_2O.

$C_{25}H_{22}N_2O$. Ber. C 81.96, H 6.01.
Gef. » 81.97, » 6.01.

Der Farbstoff zieht gelblich-roth auf.

o-Oxyphenyl-*α*-methylindoliden-methan,
$HO.C_6H_4.CH:C_8H_4(CH_3)N$.

1.3 g Methylketol wurden gelöst in 12 ccm absoluter alkoholischer Salzsäure und 1.2 g Salicylaldehyd zugefügt, wobei unter Dunkelfärbung und freiwilliger Erwärmung sich sehr bald ein Brei rothbrauner Krystalle abschied. Durch Lösen in Alkohol und Zusatz von alkoholischer Salzsäure erhält man die Substanz in röthlichen, goldschimmernden Blättchen, die bei 190° sich bräunen und bei 202° schmelzen. Der Körper ist unlöslich in Wasser.

0.1656 g Sbst.: 0.4259 g CO_2, 0.081 g H_2O.

$C_{16}H_{13}ON.HCl$. Ber. C 70.71, H 5.15.
Gef. » 70.14, » 5.42.

Dieses Chlorhydrat wird auch erhalten, wenn man das vorangehend beschriebene Diketol in alkoholischer Salzsäure auflöst. Es krystallisirt dann bald das Chlorhydrat aus, während das abgespaltene Methylketol in Lösung bleibt. — Das Chlorhydrat liefert beim Verreiben mit Ammoniumhydroxyd die zugehörige Base als gelbliches Pulver vom Schmp. 185°, leicht löslich in Alkohol, mässig in Chloroform, schwer in Aether.

0.3016 g Sbst.: 17 ccm N (22°, 757 mm).

$C_{16}H_{13}ON$. Ber. N 5.95. Gef. N 6.36.

Wird diese Base in wenig Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge Methylketol und einem Tropfen Salzsäure versetzt, so entsteht der Diketol. Der Farbstoff aus dem *o*-Oxy-monoketol färbt violettstichig roth.

o-Oxyphenyl-di-*N*-äthyl-*α*-methylindyl-methan,
$HO.C_6H_4.CH[C_8H_4(CH_3)N(C_2H_5)]_2$.

Salicylaldehyd (1 Mol.) und *N*-Aethyl-methylketol (2 Mol.) condensiren sich in alkoholischer Lösung mittels Salzsäure zu einem Product, das bei Wasserzusatz sich erst erst ölig ausscheidet, bald aber krystallinisch erhärtet, und aus aceton-alkoholischer Lösung mit Wasser ausgespritzt, in Nadeln vom Schmp. 229° sich abscheidet.

0.1100 g Sbst.: 0.333 g CO_2, 0.0742 g H_2O.

$C_{29}H_{30}N_2O$. Ber. C 82.46, H 7.1.
Gef. » 82.56, » 7.45.

Der Farbstoff färbt roth mit schwachem Violettschimmer.

3.4-Methylendioxy-phenyl-di-*α*-methylindyl-methan,
$(CH_2O_2):C_6H_3.CH[C_8H_5(CH_3).N]_2$.

Piperonal (1 Mol.) und Methylketol (2 Mol.) vereinigen sich, wenn man der alkoholischen Lösung einige Tropfen Salzsäure zusetzt und es scheiden sich Nadeln aus, die aus Alkohol-Aceton umkrystallysirt, zwischen 206–212° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Aceton, Benzol, Eisessig, schwer in Alkohol.

0.121 g Sbst.: 0.352 g CO_2, 0.0639 g H_2O.

$C_{26}H_{22}N_2O_2$. Ber. C 79.18, H 5.38.
Gef. » 79.33, » 5.86.

Beim Verreiben mit alkoholischer Salzsäure geht der Körper unter Abspaltung von Methylketol in die nachfolgend beschriebene Substanz über. — Der Farbstoff färbt roth mit einem Stich in's Bräunliche.

3.4-Methylendioxy-phenyl-*α*-methylindoliden-methan,
$(CH_2O_2):C_6H_3.CH:(C_8H_4(CH_3)N)$.

Giesst man molekulare Mengen der Componenten, in wenig alkoholischer Salzsäure gelöst, zusammen, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei brauner Schuppen, die sich von 150° ab dunkel färben und bei 194° sich zersetzen und das Chlorhydrat des Condensationsproductes sind. Leicht löslich in Alkohol und Aceton.

0.150 g Sbst.: 0.3726 g CO_2, 0.061 g H_2O.

$C_{17}H_{13}NO_2.HCl$. Ber. C 68.11, H 4.67.
Gef. » 67.74, » 4.51.

Der Farbstoff zieht braun mit einem Stich in's Violette auf.

3. 4-Methylendioxyphenyl-di-*N*-äthyl-α-methylindyl-methan, $(CH_2O_2):C_6H_3.CH[C_8H_4(CH_3)N(C_2H_5)]_2$.

Die Componenten, im molekularen Verhältnis 1 : 2, condensiren sich in alkoholischer Lösung durch wenig Salzsäure. Der beim Ausspritzen mit Wasser erhaltene Körper lässt sich aus wässrigem Aceton in Nadeln, Schmp. 175°, erhalten. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aceton, Chloroform, Benzol.

0.1172 g Sbst.: 0.3456 g CO_2, 0.0699 g H_2O.

$C_{30}H_{30}N_2O_2$. Ber. C 80.00, H 6.66.
Gef. » 80.03, » 6.62.

Der Farbstoff färbt lebhaft braunroth.

Chlorhydrat des Diphenyl-α-methyl-indoliden-methan, $(C_6H_5)_2C:C_8H_4(CH_3)N.HCl$.

1.82 g Benzophenon und 1.3 g Methylketol wurden zusammen in ca. 5 ccm Alkohol gelöst, dann 5 ccm alkoholische Salzsäure zugegeben und bis fast zur Trockne eingekocht. Der dickflüssige Rückstand erstarrt auf Zusatz von Aether zu einer gelben, krystallinischen Masse, welche aus concentrirter alkoholischer Lösung braune Nadeln, Schmp. 205—206°, absondert.

0.1859 g Sbst.: 0.5446 g CO_2, 0.0921 g H_2O.

$C_{22}H_{18}NCl$. Ber. C 79.64, H 5.43.
Gef. » 79.94, » 5.50.

Dieses Chlorhydrat färbt Seide intensiv braun; durch Alkali wird daraus die Base in öligem Zustande erhalten.

---

460. Martin Freund und Fritz Mayer: Ueber α-Methyltetrahydroberberin.

[Mittheilung aus d. chem. Laboratorium des physik. Vereins zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 13. Juli 1905.)

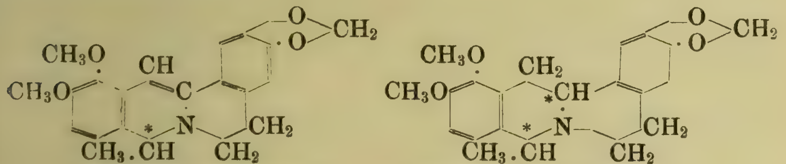
Durch ein Referat im Chem. Centralblatt sind wir jetzt erst auf eine im April erschienene Abhandlung von Gadamer[1]) aufmerksam geworden, in welcher Versuche über das von M. Freund und H. Beck[2]) dargestellte α-Methyldihydroberberin in Aussicht gestellt werden. Hierauf bezugnehmend, möchten wir bemerken, dass un-

[1]) Arch. d. Pharm. 1905, 154. [2]) Diese Berichte 37, 4673 [1904].

mittelbar nach der Auffindung der α-substituirten Dihydroberberine Versuche in Angriff genommen wurden, um die Richtigkeit der für jene Basen aufgestellten Constitutionsformeln zu beweisen. Diese Versuche erstreckten sich in erster Linie auf das α-Methyldihydroberberin, welches wegen seiner damals schon hervorgehobenen Beziehungen zum Corydalin besonderes Interesse darbot. Durch Hrn. Dr. Beck's Eintritt in die Technik sind jene Versuche unterbrochen worden; wir haben sie aber schon vor längerer Zeit wieder aufgenommen und möchten vorläufig das bei der Reduction erhaltene α-Methyltetrahydroberberin beschreiben, um uns das Recht zu sichern, die bei der Einwirkung von Grignard-Lösungen auf Berberin entstehenden Producte weiter studiren zu dürfen.

α-Methyltetrahydroberberin.

10 g α-Methyldihydroberberin wurden in 130 ccm Schwefelsäure (50-procentig) unter Zusatz von 40 ccm Alkohol gelöst und in einem nach Tafel [1]) präparirten Bleibecher elektrolytisch reducirt. Die benutzte Kathodenfläche betrug 170 qcm; Stromstärke = 20 Ampère, Reductionsdauer ca. 1 Std. Die schwach gefärbte Lösung wurde mit Soda übersättigt, wobei sich die Base körnig ausschied. Sie wurde in das gut krystallisirende Chlorhydrat verwandelt und nach Abscheidung aus demselben aus Alkohol umkrystallisirt. Auf Grund der Constitutionsformeln:



Methyldihydroberberin — Methyltetrahydroberberin.

würde das Methyl tetrahydroberberin zwei asymmetrische Kohlenstoffatome (C*) enthalten und müsste demzufolge in zwei Isomeren auftreten, von denen ein jedes aus einem Paar von Spiegelbildformen bestände. Die von uns erhaltene Base schmilzt bei 166—167° unter vorherigem Erweichen. Sie besteht aus ganz schwach gefärbten Tafeln, die einen einheitlichen Eindruck machen.

0.1047 g Sbst.: 0.2726 g CO_2, 0.0636 g H_2O.

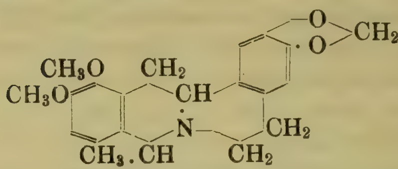
$C_{21}H_{23}NO_4$. Ber. C 71.39, H 6.51.

Gef. » 71.01, » 6.75.

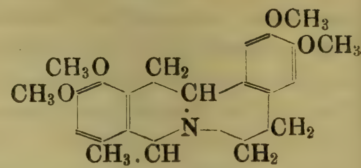
---

[1]) Diese Berichte 33, 2209 [1900].

Das Methyltetrahydroberberin ist, structurchemisch betrachtet, das genaue Analogon des Corydalins [1]):



Methyltetrahydroberberin



Corydalin.

[1]) vergl. Dobbie und Lauder, Proc. Chem. Soc. 17, 252 und Chem. Centralbl. 1902, 357.

Berichtigung.

Jahrgang 38, Heft 10, S. 2385, 113 mm v. o. statt $(NH_4)_2PdCl_6$ lies: »$(NH_4)_2PdCl_4$«.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstr. 26.

Sitzung vom 24. Juli 1905.

Vorsitzender: Hr. J. H. van't Hoff, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende weist darauf hin, dass die Porträtsammlung des Sitzungssaales einen neuen Zuwachs durch das schöne Bildniss von Heinrich Rose erhalten hat. Zu dieser Stiftung haben sich der Schwiegersohn des Verblichenen, Hr. Prof. Dr. Hermann Karsten, und die Enkelin, Freifrau von dem Bussche-Haddenhausen, verbunden. Im Namen der Gesellschaft sagt der Vorsitzende den Spendern wärmsten Dank.

Von Hrn. Prof. Dr. E. Erlenmeyer sen., Aschaffenburg, ist ein Schreiben eingegangen, in welchem der Dank für die ihm am 28. Juni d. J. gewidmete Adresse ausgesprochen ist[1]).

Der Vorsitzende legt ein Rundschreiben vor, in welchem zur Theilnahme an dem »Ersten Internationalen Congress für das Studium der Radiologie und der Ionisation«, welcher vom 12.—14. September d. J. in Lüttich abgehalten werden soll, eingeladen wird.

Sodann begrüsst der Vorsitzende das der Sitzung beiwohnende auswärtige Mitglied, Hrn. Prof. Dr. W. A. Noyes, Washington, und Hrn. Geh.-Rath Prof. Dr. W. Nernst, welcher zum ersten Male als einheimisches Mitglied der Gesellschaft im wissenschaftlichen Theile einen Vortrag hält.

Als ausserordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Decker, Dr. H., Genf;	Emmert, Dr. B., Würzburg;
Halle, Dr. R., Wien;	Hahl, H., » ;
Herlitzka, Prof. A., Turin;	Houseman, P. A., » ;
Borries, Dr. Georg, Berlin;	Kieser, Dr. A., » ;
Ubbelohde, L., » ;	Richter, P., » ;
Rittener, A., Zürich;	Schwerdt, W., » ;

[1]) Vergl. diese Berichte 38, 2416—2417 [1905].

Stern, Herm., Würzburg;	Rinkes, J. J., Amsterdam;
Wassmuth, O., » ;	Roth, Dr. P., Jena;
Kränzlein, G., » ;	Slator, Dr. A., Burton-on-Trent;
Sponagel, P., Charlottenburg;	Herold, V., Charlottenburg;
Maag, R., » ;	Chwalla, A., Wien;
Schneider, J., Strassburg i. E.;	Schweitzer, Dr. H., Danzig;
Lachman, Dr. A., San Francisco;	Wartenberg, Dr. H. v., Berlin.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Mulder, Dr. A., Lucas Bolwerk 15, Utrecht
Sinnige, L. R., Universit.-Laborat., Utrecht
} (durch E. Cohen und P. van Romburgh);

Hambaroff, St., Arcisstr. 5, München (durch R. Willstätter und H. Wieland);

Stanford, Robert Viner, The University, Birmingham (durch P. F. Frankland und A. Mackenzie);

Pfaff, Dr. August, Fasanenstr. 71, Berlin W. (durch J. Meyer und R. Pschorr);

Jotzoff, Luka, Dipl.-Ing., Bruchsal (durch C. Engler und L. Wöhler);

Krakau, Prof. Alexander, Pessotschnaja 5, St. Petersburg (durch J. H. van't Hoff und P. Jacobson).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

1793. Taschenbuch des Patentwesens. Amtliche Ausgabe. Berlin 1905.
1794. Bertels, K. Die Denkmittel der Physik. Berlin 1905.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
J. H. van't Hoff.	W. Will.

Mittheilungen.

461. Leo Ubbelohde: Automatische Quecksilberluftpumpe mit abgekürzter Quecksilberhöhe.

[Mitth. aus der Abth. 6 des Königl. Materialprüfungsamts in Gr.-Lichterfelde.]
(Eingegangen am 30. Juni 1905.)

In den Berichten vom 17. Juni d. J. macht Stock Mittheilung von einer abgekürzten Quecksilberluftpumpe. Vor dieser Veröffentlichung construirte ich eine abgekürzte Quecksilberluftpumpe, welche sich von der Stock'schen Construction wesentlich nur dadurch unterscheidet, dass sie automatisch wirkt. Die Beschreibung der Pumpe ist im Nachfolgenden kurz gegeben:

Die Quecksilberhöhe der Pumpe ist dadurch auf weniger als die halbe Barometerhöhe abgekürzt, dass auf das untere Niveau des Quecksilbers abwechselnd atmosphärischer Druck und durch eine Wasserstrahlluftpumpe verminderter Druck wirkt, wodurch einmal das Quecksilber in den Stiefel *O* hineingedrückt, das andere Mal herausgesaugt wird. Die Umsteuerung wird bewirkt, indem eine kleine Quecksilbermenge in *c* von *U* abgezweigt ist und mit einem Gegengewicht abwechselnd durch eine einfache Hebelvorrichtung einen Dreiweghahn in Bewegung setzt.

Handhabung der Pumpe. Für die erstmalige Füllung mit Quecksilber wird die Schlauchverbindung an der oberen Seite des kleinen Glasgefässes *c*, welches durch den Schlauch *s* mit *U* in Verbindung steht, gelöst und mit Hülfe eines Trichters Quecksilber eingefüllt, bis zur Strichmarke am oberen verjüngten Theile von *U*. Alsdann giesst man mittels eines rechtwinklig gebogenen Trichterröhrchens von *a* aus Quecksilber in das halbkugelige Gefäss, welches sich unter dem Rückschlag-Schwimmerventil *f* befindet, bis das nach *f* führende Rohr 2—3 mm tief in Quecksilber eintaucht.

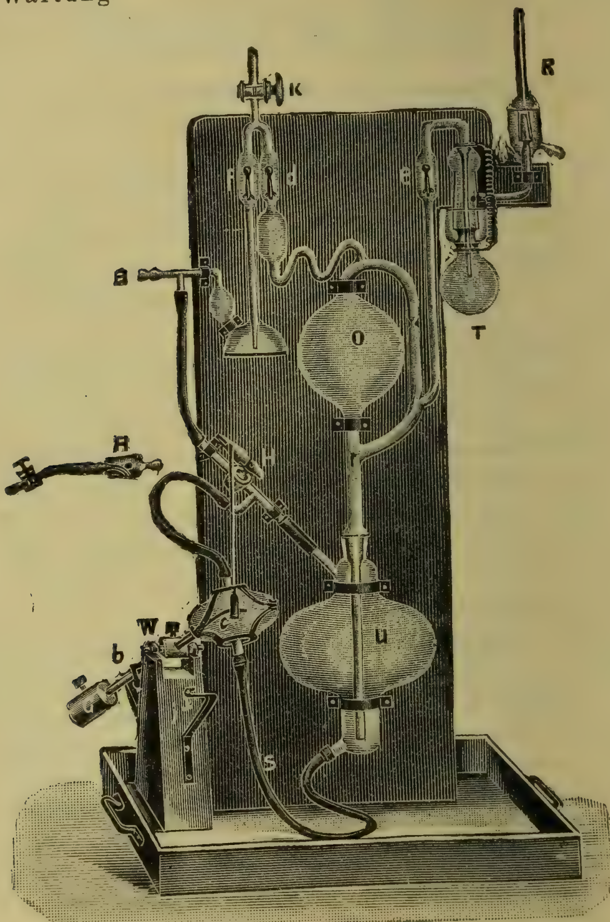
Die Quecksilberpumpe wird zweckmässig erst in Bewegung gesetzt, nachdem sie selbst und der bei *R* anzuschliessende Recipient durch eine Wasserstrahlpumpe vorevacuirt ist.

Zu diesem Zweck wird die Wasserstrahlpumpe bei *a* angeschlossen, nachdem die Wippe *W* durch den Haken *b* in der Stellung arretirt ist, welche die Figur zeigt.

Glashahn *H*, welcher mit *W* durch einen Hebel in Verbindung steht, ist nunmehr so gestellt, dass die Wasserluftpumpe die Luft in *U* verdünnt. Da auch der übrige Theil der Pumpe durch die Ventile

f und *d* mit der Wasserstrahlpumpe in Verbindung steht, so bleibt das Quecksilber vorläufig in Ruhe.

Nachdem vorevacuirt ist, wird durch Lösen des Hakens *b* die Pumpe eingeschaltet und arbeitet nunmehr ohne jede weitere Wartung.



Das Gewicht des Quecksilbers in dem kleinen Gefäss *c* bewirkt nämlich Umschlagen der Wippe *W*, wodurch *H* so gestellt wird, dass die Wasserstrahlpumpe gegen *U* abgeschlossen ist, und Luft in *U* eintritt. Da in *O* das Vacuum bestehen bleibt, steigt das Quecksilber durch *r* in *O* empor, und treibt die dort noch befindliche Luft vor sich her, welche durch die schlangenförmige Capillare und über *d* und *f* entweicht und von der Vorpumpe abgesaugt wird. Bei den Ventilen *f* und *d* kommt das Quecksilber zum Stehen.

Hierbei ist das Quecksilberniveau in *U* gesunken und das in *c* befindliche Quecksilber durch *s* nach *U* geflossen. Dadurch ist *W* auf der Seite von *c* erleichtert, wird durch das Gegengewicht *G* zurückbewegt und stellt *H* wieder so um, dass *U* gegen die Atmosphäre abgeschlossen, aber durch die Wasserstrahlpumpe evacuirt wird. In Folge dessen beginnt das Quecksilber nach *U* zurückzufallen und erzeugt in *O* ein Torricelli'sches Vacuum. Sobald das Quecksilber in *U* genügend gestiegen ist, füllt es *c* an und bringt *W* zum Umschlagen, wonach die beschriebenen Vorgänge sich wiederholen.

Mit dem am Dreiweghahn *H* angebrachten Schraubenquetschhahn kann der Lufteintritt so eingestellt werden, das zu Beginn des Aufsteigens das Quecksilber mit grosser Geschwindigkeit in *O* eintritt, denn die Geschwindigkeit nimmt gegen Ende von selbst ab, weil die Differenz des Quecksilberniveaus grösser wird, sodass Zerschlagen der Glastheile nicht zu befürchten ist. Umgekehrt unterstützt diese Niveaudifferenz in der zweiten Periode anfangs wieder das Fallen des Quecksilbers, bis das besser werdende Vacuum diese Unterstützung nicht mehr nöthig hat.

Vorzüge der Pumpe:

1. Sie arbeitet etwa doppelt so schnell als die automatische Pumpe mit voller Quecksilberhöhe;
2. ist äusserst einfach zu bedienen;
3. ist transportabel;
4. nimmt nur wenig Raum ein.

Die Pumpe wird geliefert von C. Richter, Berlin, Johannisstr. 14, und ist dieser Firma geschützt.

---

462. Otto Ruff und Emil Geisel: Das Sulfammonium und seine Beziehungen zum Schwefelstickstoff.

[Aus dem anorgan. u. elektrochem. Laborat. der techn. Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 15. Juli 1905.)

Tritt ein Element mit Wasser ohne Entwickelung von Wasserstoff und Sauerstoff in Reaction, so geschieht dies wohl entweder in der Weise, dass Addition am Sauerstoffatom erfolgt, oder so, dass sich ein Theil desselben mit dem Wasserstoff des Wassers verbindet, wobei sich seine sogenannten Wasserstoffvalenzen bethätigen, während ein äquivalenter anderer Theil mit dem Sauerstoff oder der Hydroxylgruppe in Verbindung tritt, wobei die höheren, die sogenannten Sauerstoffvalenzen des Elements, zur Geltung kommen.

Aehnliche Vorgänge lassen sich auch in flüssigem Ammoniak überall da erwarten, wo sich Elemente mit ihm ohne Entwickelung von Wasserstoff oder Stickstoff chemisch umzusetzen vermögen. Derartige Elemente sind unter anderem der Schwefel, die Alkali- und die Erdalkali-Metalle; dieselben bilden mit flüssigem Ammoniak blau gegefärbte Lösungen, welche bei vorsichtigem Verdunsten des Ammoniaks die betreffenden Elemente wieder zurückliefern. Man hat diese blauen Lösungen zuerst als einfache Lösungen der betreffenden Elemente betrachtet; aber speciell am Sulfammonium hat Moissan[1]) gezeigt, dass dieses nicht als einfache Lösung[2]) von Schwefel, sondern als die Lösung einer chemischen Verbindung anzusprechen ist, welche einer umkehrbaren Reaction des Schwefels mit dem Ammoniak ihre Entstehung verdankt. Zu dieser Annahme zwangen ihn dreierlei Beobachtungen, und zwar:

1. Das Sulfammonium wird beim Abkühlen auf 4—5° unterhalb des Gefrierpunktes des flüssigen Ammoniaks fest, ohne Schwefel abzuscheiden oder seine intensive Färbung zu verlieren — eine Erscheinung, die der Hydratbildung eines entwässerten Salzes vergleichbar scheint.

2. Unterhalb —11.5° wird der octaëdrische, unterhalb —15.5° der prismatische, unterhalb —38° der amorphe Schwefel von Ammoniak nicht im geringsten gelöst. Eine derartige Erscheinung, dass ein fester Körper sich in einem Lösungsmittel ca. 50—60° oberhalb von dessen Gefrierpunkt (Ammoniak gefriert bei —78°) durchaus nicht, dagegen 30° höher sehr reichlich löst, ist sonst nirgends beobachtet worden.

3. Beim Erhitzen einer sehr verdünnten Sulfammoniumlösung beginnt gegen + 90° (40° unterhalb der kritischen Temperatur des Ammoniaks) die Entfärbung und die Ausscheidung von Schwefelkrystallen aus der Lösung, d. h. man hätte das ganz ungewöhnliche Phänomen, dass die Löslichkeit eines Körpers bei Erhöhung der Temperatur und des Druckes ganz ausserordentlich zurückginge.

Ueber die wahre Natur des Sulfammoniums, dem Moissan auf Grund seiner Analysen an der Lösung etwa die Formel $(NH_3)_2S(NH_3)_2$ oder $(NH_3)_2S(NH_3)$ zuwies, hat er sich nicht geäussert. Nach unserer oben dargelegten Auffassung von derartigen Reactionen musste das Sulfammonium, sofern es nicht einer einfachen Addition von Schwefel an den Ammoniakstickstoff seine Entstehung verdankte, mindestens zwei ihrer Natur nach grundverschiedene Reactionsproducte des Schwefels

[1]) Compt. rend. 132, 510 [1901].

[2]) Gore, Proc. Roy. Soc. 21, 140 [1873]; Franklin und Kraus, Amer. chem. Journ. 20, 821 [1898]; Hugot, Ann. chem. phys. [7] 21, 5 [1900].

mit dem Ammoniak — sei es in einfacher Mischung, sei es in chemischer Verbindung — enthalten, und zwar einerseits wohl Schwefelwasserstoff, andererseits eine Schwefelstickstoffverbindung, wie z. B. ein Thiodiimid oder Dithiodiimid, sodass der Bildung des Sulfammoniums etwa eine der folgenden Gleichungen zu Grunde gelegt werden müsste:

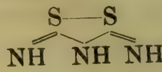
$$\text{I. } 2S + 2NH_3 = SH_2 + S(NH)_2 \text{ oder}$$
$$\text{II. } 3S + 2NH_3 = SH_2 + S_2(NH)_2.$$

Derartige Schwefelverbindungen hatten wir früher[1]) schon in Form ihrer Quecksilber- resp. Blei-Salze aus der Lösung von Schwefelstickstoff in flüssigem Ammoniak isoliren können, ohne dass es uns damals gelungen wäre, diese Verbindungen selbst herzustellen; dagegen konnten wir zeigen, dass das Gemisch dieser Verbindungen, wie es durch Lösen von Schwefelstickstoff in flüssigem Ammoniak erhalten wird, bei langsamem Verdunsten des Ammoniaks als in Wasser leicht lösliche gelbe Masse zurückbleibt und beim blossen Erwärmen unter Ammoniakverlust Schwefelstickstoff wieder quantitativ zürückbildet.

Neben dem Interesse an der Aufklärung der Natur des Sulfammoniums war es der Wunsch, diese interessanten Schwefelstickstoffabkömmlinge in bequemerer Weise darstellen zu können, welcher die nachstehend mitgetheilte Untersuchung des Sulfammoniums veranlasst hat. Es ist uns in ihrem Verlaufe wirklich gelungen, im Sulfammonium einerseits die Gegenwart von Schwefelwasserstoff, andererseits diejenige der oben genannten Schwefelstickstoffverbindungen nachzuweisen; aus diesen Schwefelstickstoffverbindungen und Schwefelwasserstoff konnten wir umgekehrt das Sulfammonium wieder synthetisiren, sodass damit die Umkehrbarkeit der Reactionsgleichungen I und II erwiesen scheint.

Die durch diese Gleichungen geforderte Gegenwart von gelöstem Schwefel gab die Möglichkeit, die blaue Färbung des Sulfammoniums eben auf das Gelöstsein von elementarem Schwefel im Sulfammonium zurückzuführen. Die im Sulfammonium enthaltenen Schwefelstickstoffverbindungen liessen sich nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs leicht auch in den Schwefelstickstoff selbst überführen; damit war eine neue Synthese des Schwefelstickstoffs geglückt, welche vom Schwefel selbst ausging, während die bisherigen Bildungsweisen des Schwefelstickstoffs Chlorschwefelverbindungen zur Grundlage haben. Diese Synthese brachte uns einen neuen Beweis für die Richtigkeit der von uns ausgesprochenen Anschauungen über die Constitution des Schwefelstickstoffs und gleichzeitig eine Ergänzung in der Weise, dass er jetzt auch aufgefasst werden kann als entstanden unter

[1]) Diese Berichte **37**, 1573 [1904].

Ammoniakaustritt aus Schwefel-Stickstoff-Verbindungen, etwa von der Formel eines Dithiotriimids: , oder einer Combination ähnlicher Verbindungen (wie eine solche auch in dem Gemisch von dem erwähnten Thiodiimid und Dithiodiimid vorliegt) und zwar so, wie ein Anhydrid aus dem zugehörigen Säurehydrat entsteht.

Experimentelles.

Untersuchung des Sulfammoniums.

Um unsere durch obige Grundgleichungen I oder II dargestellte Annahme von der Bildung von Schwefelwasserstoff und einer Schwefel-Stickstoff-Verbindung qualitativ und quantitativ prüfen zu können, war es nöthig, zunächst den Schwefelwasserstoff abzuscheiden, ohne gleichzeitig Salze jener Schwefel-Stickstoff-Verbindungen mitzufällen. Hierzu eignete sich am besten Jodsilber; dieses löst sich leicht in flüssigem Ammoniak, setzt sich darin mit Schwefelammonium zu gut filtrirbarem Schwefelsilber um und giebt mit den bezeichneten Schwefel-Stickstoff-Verbindungen keine Fällung. Auf Zusatz seiner Lösung zu Sulfammonium fiel ohne weiteres ein schwarzer Niederschlag aus, der sich bei der Analyse als reines Schwefelsilber erwies.

Angew.: 0.2058 g Sbst., gef. nach Reduction im Wasserstoffstrom: 0.1789 g Ag entspr. 86.91 pCt. (berechnet 87.07 pCt. Ag).

Das Lösen des Schwefels, das Fällen mit Jodsilber und das Auswaschen des Schwefelsilbers nahmen wir in ähnlicher Weise vor, wie wir es seinerzeit bei der Untersuchung über die Constitution des Schwefelstickstoffs beschrieben haben[1]).

Es kam nun darauf an, zu bestimmen, wieviel Schwefel in Form von Schwefelsilber fällbar war. Durch Ausprobiren liess sich ermitteln, dass die Blaufärbung des Sulfammoniums dann eben verschwand, wenn auf 10 At. Schwefel 12 At. Jodsilber verbraucht waren, während ein weiterer Jodsilberzusatz die Quantität des ausgefällten Schwefelsilbers nicht vermehrte.

0.64 g Schwefel erforderten zur völligen Fällung 5.64 g Jodsilber und lieferten 2.99 g Schwefelsilber (ber. auf $^6/_{10}$ Mol. Schwefel 2.98 g).

Die restirenden $^4/_{10}$ Mol. Schwefel blieben nebst 6 Mol. Jodammonium in dem Filtrat vom Schwefelsilber und gaben ihre Gegenwart schon durch die orangerothe Färbung der Lösung zu erkennen, in die die blaue Farbe des Sulfammoniums übergegangen war. Dieselbe Farbe zeigen Lösungen von Schwefelstickstoff in Ammoniak; und in der gleichen Weise, wie aus solchen Lösungen der Schwefelstick-

---

[1]) l. c.

stoff sich zurückgewinnen lässt, liess sich auch aus dieser Lösung Schwefelstickstoff in fast quantitativer Ausbeute isoliren.

Zu dem Zweck wurde die Lösung verdunstet, der Rückstand dann 2 Stunden auf 100° erhitzt, im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure zur Constanz gebracht und schliesslich mit Schwefelkohlenstoff extrahirt. Der Schwefelkohlenstoff wurde im gewogenen Gefäss verdampft und hinterliess 0.32 g Schwefelstickstoff (ber. 0.36 g)[1]. Der Schwefelstickstoff wurde als solcher an seiner Krystallform, seinen explosiven Eigenschaften, seiner Löslichkeit und seinem Schmelzpunkt (178°) erkannt. Ausserdem gab das Filtrat von Schwefelsilber bei Zusatz von Jodblei den für eine ammoniakalische Schwefelstickstofflösung charakteristischen orangerothen Niederschlag von Dithiodiimidblei[2]).

Mit diesem Theil unserer Untersuchung war also die der Gleichung

$$10S + 4NH_3 = 6SH_2 + N_4S_4$$

entsprechende Reaction verwirklicht worden, wobei Schwefelwasserstoff und Schwefelstickstoff primär in Form ihrer Ammoniakverbindungen erhalten worden waren.

Hatten die Versuche Moissan's es schon nahe gelegt, so war es uns hiermit zur Gewissheit geworden, dass die Auflösung des Schwefels in flüssigem Ammoniak eine umkehrbare Reaction darstellt, deren Richtung nach unserer Auffassung vor allem durch die Schwefelammoniumconcentration bedingt wird. Wird diese verringert, so wie es bei dem Fällen mit Jodsilber geschieht, so verläuft die Reaction obiger Gleichung von links nach rechts; wird umgekehrt die Schwefelammoniumconcentration erhöht, wie dies beim Eindunsten einer Sulf-

---

[1]) Solche Werthe erhält man unter der Voraussetzung, dass kein Ueberschuss von Jodsilber zur Verwendung kommt; anderenfalls finden sich im Rückstand Silberverbindungen der wiederholt erwähnten Ammoniakabkömmlinge des Schwefelstickstoffs, welche sich in gleicher Weise nicht in Schwefelstickstoff zurückverwandeln lassen.

[2]) Dieser Niederschlag lässt sich, der Gegenwart des Ammoniumjodids wegen, nur aus concentrirteren Sulfammoniumlösungen gewinnen. Enthält die Lösung auch Jodsilber, so fällt daneben noch eine weisse Verbindung: $PbJ_2.2AgJ.5NH_3$ aus.

Diese lässt sich leicht rein erhalten durch Vermischung zweier Lösungen von Jodsilber und Jodblei in flüssigem Ammoniak, da sie erheblich schwerer löslich ist als jede ihrer Componenten; sie verliert ihr Ammoniak beim blossen Liegen an der Luft und wird dabei gelb.

2.1500 g Sbst.: 0.827 g NH_3. — 0.5203 g ammoniakfreier Sbst.: 0.2612 g AgJ, 0.1686 g $PbSO_4$.

$2AgJ.PbJ_2$. Ber. AgJ 50.48, PbJ_2 49.42.
Gef. » 50.18, » 49.33.

ammoniumlösung der Fall ist, so verläuft sie von rechts nach links und führt wieder zur Bildung von freiem Schwefel.

Es war nun wichtig, nachzuweisen, dass die Sulfammoniumlösung thatsächlich Schwefelwasserstoff als solchen, beziehungsweise als Schwefelammonium, enthält.

Es gelang dies auf folgende Weise:

Lässt man die Sulfammoniumlösung langsam an der Luft eindunsten, so bleibt zunächst ein schwach röthlich gefärbtes Gemisch von Schwefel mit mehreren anderen Substanzen zurück, welches sich nach längerem Stehen allmählich heller färbt und in reinen Schwefel zurückverwandelt. Leitet man aber während des Verdunstens des Ammoniaks einen lebhaften Wasserstoffstrom hindurch, so nimmt dieser, sobald das flüssige Ammoniak verschwunden ist und die Temperatur etwas steigt, das leichter flüchtige Schwefelammonium aus dem Rückstand fort, ehe dieses sich mit den Schwefelstickstoffverbindungen umzusetzen vermag, und es ist ein Leichtes, grosse Mengen von Schwefelwasserstoff durch Waschen des austretenden Gasstromes mit Bleinitratlösung nachzuweisen.

Im Rückstand giebt sich der Schwefelstickstoff dann dadurch zu erkennen, dass der wässrige Auszug von dem zurückbleibenden Schwefel die Reactionen der Thioschwefelsäure giebt.

Bildung des Sulfammoniums aus Schwefelstickstoff.

Der entscheidende Beweis für die Richtigkeit unserer Auffassung liegt aber in der Bildung von Sulfammonium aus Schwefelstickstoff und dessen Derivaten einerseits und Schwefelwasserstoff andererseits in flüssigem Ammoniak.

0.5 g Schwefelstickstoff wurden in ca. 2 ccm Ammoniak gelöst[1]), in flüssiger Luft gekühlt und darüber Schwefelwasserstoff im Ueberschuss condensirt. Das Rohr wurde dann geschlossen und langsam aufthauen gelassen. An der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten trat ein blauschwarzer Ring auf, der aber rasch verschwand, als der Schwefelwasserstoff unter lebhafter Reaction von der Ammoniaklösung aufgenommen wurde.

Die Lösung zeigte dann eine gelbe Farbe. Das Rohr wurde wieder gekühlt und geöffnet und das Ammoniak verdunstet. Es blieb reiner Schwefel neben überschüssigem Schwefelammonium zurück, welch' Letzteres durch kurzes Erwärmen auf 90° leicht zu entfernen war.

Erhalten 0.86 g reinen Schwefels, ber. 0.87 g.

Die Reaction war also wie erwartet in der Richtung

$$N_4S_4 + 6SH_2 = 10S + 4NH_3$$

vor sich gegangen.

[1]) Siehe hierzu Ruff und Geisel, diese Berichte 37, 1579 [1904].

Es war bei diesen Versuchen bemerkenswerth, dass die Lösung, trotzdem sie Schwefel gelöst enthielt, nicht blau gefärbt war, sondern gelbroth. Wir führten dies auf den Ueberschuss an Schwefelammonium zurück, welcher, den Schwefel zu Polysulfid lösend, die Lösung entfärbte. Die Richtigkeit dieser Annahme bewies der folgende Versuch:

Schwefelstickstoff wurde in Ammoniak gelöst; in die Lösung wurde bei -35^0 vorsichtig Schwefelwasserstoff eingeleitet; sie wurde nach einer Weile dunkler, schliesslich tiefblau, endlich wieder heller und zum Schluss gelb, so wie beim vorhergehenden Versuch. Damit war nicht nur die Synthese des Sulfammoniums realisirt, sondern gleichzeitig auch der Beweis für den Einfluss der Schwefelammoniumconcentration auf unser Gleichgewicht erbracht[1]).

Die Synthese des Sulfammoniums gelang uns auch noch auf anderem Wege, indem wir nicht den Schwefelstickstoff, sondern die Salze seiner Abkömmlinge, das Dithiodiimidblei und das Thiodiimidquecksilber, mit Ammoniak und wenig Schwefelwasserstoff behandelten. Auch so erhielten wir die blaue Sulfammoniumlösung, wobei sich folgende Gleichungen abspielten:

$$PbN_2S_2 + 3H_2S = PbS + 2NH_3 + 4S,$$
$$HgN_2S + 3H_2S = HgS + 2NH_3 + 3S.$$

Natur der Sulfammoniumlösung.

Es blieb noch die Frage offen, woher die intensive Färbung der Sulfammoniumlösung kommt. Diese Frage glauben wir dahin beantworten zu können, dass wir sie auf eine theilweise colloïdale Lösung von elementarem Schwefel in Ammoniak und den bei der Reaction zwischen Schwefel und Ammoniak sich bildenden Producten zurückführen. Dass eine Schwefellösung unter Umständen blau gefärbt sein kann, beobachtete schon Wöhler[2]), als er Ferrichloridlösung mit Schwefelwasserstoff versetzte, wobei die Lösung erst blau wurde, ehe sich Schwefel niederschlug. Die gleiche Beobachtung machte Vogel[3]) ebenfalls mit Ferrichlorid und Schwefelwasserstoffwasser und Schiff[4]) mit Ferrichlorid und Schwefelleberlösung. Neue Fälle der Bildung von blauem oder grünem Schwefel theilte dann noch Orlow[5]) mit,

[1]) Anm.: Reiner, verflüssigter Schwefelwasserstoff reagirt mit Schwefelstickstoff ebenfalls unter Schwefelabscheidung, jedoch bleibt die Reaction wegen der Unlöslichkeit sowohl des Schwefelstickstoffs wie auch der entstehenden Reactionsproducte in verflüssigtem Schwefelwasserstoff nur oberflächlich.

[2]) Ann. d. Chem. 86, 373, Jahresberichte 1853, 324.

[3]) Journ. pharm. [3] 29, 433; Jahresberichte 1856, 291.

[4]) Ann. d. Chem. 115, 68; Jahresberichte 1860, 83.

[5]) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 33, 397 und 400; Chem. Centralbl. 1901, II, 822.

welcher derartig gefärbte Producte aus Schwefelchlorür mit Wismuth- und Cadmium-Sulfid erhielt.

Die Schwefelmengen, welche schon ganz intensive Blaufärbung des Sulfammoniums veranlassen können, sind, wie auch schon Moissan beobachtet hat, äusserst geringe, und es kann die Intensität der Färbung für die Menge des elementar gelösten Schwefels darum nicht viel besagen. Aber, sei es viel oder wenig, auf keinen Fall liegt in der Bildung einer solchen colloïdalen Lösung etwas Ueberraschendes; sie findet ihre Analogie z. B. in den colloïdalen Lösungen der Kieselsäure, an denen Jordis[1]) nachgewiesen hat, dass die Bildung colloïdaler Lösungen durch die Anwesenheit von Substanzen, welche mit den colloïdal gelösten Körpern Verbindungen einzugehen vermögen (in unserem Fall dürfte das Schwefelammonium diese Rolle spielen), begünstigt wird. Die Annahme einer Lösung elementaren Schwefels steht auch völlig im Einklang mit dem Verhalten des Sulfammoniums gegen Schwefelammonium; bei Ueberschuss von Letzterem tritt Entfärbung ein, offenbar in Folge Bildung von Polysulfid; andererseits genügen schon äusserst geringe Mengen von Schwefelammonium, um die Blaufärbung einer Schwefelstickstofflösung herbeizuführen.

Für die colloïdale Natur des gelösten Schwefels spricht vielleicht auch der Dichroismus des Sulfammoniums; doch ist gerade diese Eigenschaft auch bei einer ganzen Anzahl anderer, wahrscheinlich nicht colloïdaler Lösungen beobachtet worden.

Auch die Beobachtungen Moissan's über den Einfluss von Temperaturänderungen auf das Sulfammonium stehen mit unserer Auffassung von dessen Natur nirgends in Widerspruch; die grössere Concentrationsmöglichkeit von Sulfammoniumlösung bei niederen Temperaturen, die geringere bei höheren, finden in dem wachsenden Dissociationsdruck des Ammoniumsulfids, d. h. des für die Solbildung wirksamen Agens, befriedigende Erklärung, und diese wird noch gestützt durch die sicher nicht zufällige Thatsache, dass die Möglichkeit der Bildung von Sulfammonium aus Schwefel und flüssigem Ammoniak oberhalb 100°, d. h. gerade bei der kritischen Temperatur des Schwefelwasserstoffs, aufhört. Mit dem Schwinden des Solbildners aus der Lösung ist offenbar auch die Löslichkeit des Schwefels zu Ende.

Leider fehlen uns exactere Daten über die Wärmetönung unserer Reaction und den Dissociationsdruck des Ammoniumsulfids bei den in Frage kommenden Temperaturen, sodass es uns z. Z. nicht möglich ist, unsere Ideen an der Hand exacterer Daten weiter auszubauen; doch werden wir uns bemühen, dieselben durch Versuche mehr quantitativer Art weiter sicherzustellen.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 35, 16 [1903].

Versuche ähnlicher Art an den Metallammoniumverbindungen haben zu einem Ziele bisher noch nicht geführt; es liegt dies wahrscheinlich an der Unbeständigkeit der ihnen zu Grunde liegenden Metallstickstoffverbindungen, welche zum Theil ausserordentlich leicht unter Wasserstoffentwickelung in die stabileren Metallamide übergehen; mit der weiteren Aufklärung auch dieser Verhältnisse sind wir beschäftigt.

Zusammenfassung.

Beim Auflösen von Schwefel in verflüssigtem Ammoniak und der Bildung des sogenannten Sulfammoniums vollzieht sich eine umkehrbare Reaction etwa nach folgendem Schema:

$$10S + 4NH_3 \rightleftharpoons 6SH_2 + N_4S_4.$$

Den entstandenen Schwefelwasserstoff kann man mit Hülfe von Jodsilber ausfällen und aus dem Rückstand Schwefelstickstoff gewinnen, womit eine neue Synthese dieser letzteren Verbindung gegeben ist. Die Umkehrung der Reaction lässt sich erreichen, wenn man eine Lösung von Schwefelstickstoff in verflüssigtem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff behandelt.

Die purpurblaue Farbe der Sulfammoniumlösung ist wahrscheinlich auf eine colloïdale Lösung elementaren Schwefels zurückzuführen, deren Existenz an die Gegenwart von Schwefelammonium geknüpft ist.

---

463. H. Kiliani und P. Loeffler: Constitution der Metasaccharinsäure.

[Aus d. medicin. Abth. d. Univ.-Laborat. Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 15. Juli 1905.)

Die früheren Arbeiten[1]) hatten die Constitution der Metasaccharinsäure soweit aufgeklärt, dass nur noch festzustellen war, ob der CH_2-Gruppe die β- oder die δ-Stellung im Molekül zukommt:

I. $CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2.CH(OH).COOH$

oder II. $CH_2(OH).CH_2.CH(OH).CH(OH).CH(OH).COOH.$

Behufs Beantwortung dieser Frage haben wir die Metasaccharopentose, $C_5H_{10}O_4$, nach verbesserter Methode in grösserer Menge dargestellt, den Zucker durch Brom in die entsprechende Pentantriolsäure verwandelt und zuerst versucht, ob es trotz der ungünstigen Erfahrungen Naegeli's[2]) nicht doch gelingen möchte, den weiteren Abbau

[1]) Diese Berichte 18, 642 [1885]; 35, 3528 [1902].

[2]) Dissert. Freiburg i. B. 1902, S. 33.

zu einer Tetrose ($C_4H_8O_4$ bei I, $C_4H_8O_3$ bei II) durchzuführen; dies war jedoch unmöglich, die Ausbeute war durchweg zu schlecht. Dagegen konnten wir sicher feststellen, dass die erwähnte Pentantriolsäure beim Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure normales Valerolacton liefert. Dadurch ist einwandfrei bewiesen, dass die Pentansäure ein Hydroxyl am γ-Kohlenstoff enthält; dieser Kohlenstoff nimmt aber in der Metasaccharinsäure die δ-Stellung ein, folglich bleibt für CH_2 nur die β-Stellung übrig, und demnach ist die Constitution der Metasaccharinsäure endgültig auszudrücken durch die Formel:

$$CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2.CH(OH).COOH$$ [1];

Metasaccharopentose ist $CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2.CHO$ und die zugehörige Pentantriolsäure $CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2.COOH$.

Dieser Befund darf zugleich als weiterer Beweis für die wahrscheinliche Richtigkeit des Ideenganges von Windaus[2]) betr. Saccharinbildung angesehen werden[3]).

Nebenbei haben wir von der Metasaccharopentose ein krystallinisches Benzylphenylhydrazon dargestellt, und bei der Reduction der Pentantriolsäure durch Jodwasserstoff erhielten wir neben Valerolacton eine Säure, deren Calciumsalz gut krystallisirt; die (in geringer Menge gewonnene) Säure dürfte die Formel $C_5H_8O_3$ haben und ungesättigt sein, wobei daran zu erinnern ist, dass Kiliani bei der analogen Reduction des Saccharons ebenfalls eine ungesättigte Säure beobachtete[4]), welche nach ihrer Beschreibung identisch sein muss mit der kurze Zeit später[5]) von Conrad und Guthzeit dargestellten Methylglutaconsäure.

Darstellung der Metasaccharopentose. Naegell hatte hierzu das Calciumsalz des Metasaccharins verwendet; dasselbe eignet

---

[1]) Die früher (l. c.) beschriebene Trioxy-adipinsäure enthält folglich auch das CH_2 in der β-Stellung.

[2]) Chem.-Ztg. 29, 564 [1905].

[3]) Aufzuklären bleibt noch, weshalb anscheinend die einzelnen Saccharine nur aus bestimmten Zuckerarten entstehen. In dieser Richtung lässt sich vorläufig ein etwaiger Zusammenhang mit der Stellung der Hydroxyle in den verwendeten Zuckerarten nicht erkennen. (Vergl. Bertrand, Bildung von Oxygluconsäure, Ann. chim. phys. [8] 3, 181.) Da ich aber kürzlich fand, dass das Isosaccharin auch aus Traubenzucker entsteht (freilich in geringer Menge), vermuthe ich, dass die bisher beobachteten Verschiedenheiten bei den einzelnen Zuckern mehr quantitativer als qualitativer Natur sind. Kiliani.

[4]) Ann. d. Chem. 218, 368 [1883]. [5]) Ann. d. Chem. 222, 259 [1884].

sich jedoch schlecht wegen seiner Schwerlöslichkeit, und es liefert nur 15—18 pCt. rohen Zucker. Dagegen erhält man ca. 36 pCt. reines Product bei Benutzung des Baryumsalzes[1]) und des folgenden Verfahrens:

Zu einer Lösung von 1 Th. metasaccharinsaurem Baryum in 10 Th. Wasser setzt man 0.2 Th. Liqu. ferri subacet. und dann tropfenweise 1.4 Vol.-Th. 30-proc. Hydroperoxyd. Die Mischung wird in Kölbchen von je 50 ccm vertheilt, 2 Stunden auf 35° und schliesslich 1/2 Stunde auf 38—39° erwärmt. Man saugt die Lösung ab, verdampft sie im Vacuum bis auf 1.25 Theile und fügt zum dünn-syrupösen Rückstande das gleiche Volumen absoluten Alkohols. Die klar gewordene alkoholische Zuckerlösung wird abgegossen, im Vacuum bis zu 0.75 Theilen concentrirt und wieder mit absolutem Alkohol vermischt. Die hierbei gewonnene alkoholische Lösung liefert einen Verdunstungsrückstand, welcher nach kräftigem Reiben bald krystallisirt. Weitere Mengen des Zuckers sind zu erhalten aus den Niederschlägen, welche der Alkohol erzeugt hatte, indem man dieselben im Minimum von Wasser löst, wieder mit absolutem Alkohol fällt und die alkoholische Lösung ebenfalls im Vacuum eindampft. Zur endgültigen Reinigung löst man den rohen Zucker in 5 Th. absoluten Alkohols, fügt 1/3 Vol. Aether hinzu, lässt 24 Stunden stehen, filtrirt die jetzt farblose Zuckerlösung und überlässt sie der Verdunstung. Der verbleibende Syrup erstarrt beim Rühren leicht zu rein weisser Krystallmasse.

Benzylphenylhydrazon der Metasaccharopentose. 0.5 g Zucker + 5 g 96-procentigem Alkohol + 0.7 g Benzylphenylhydrazin werden nach 12-stündigem Stehen im bedeckten Kölbchen im Vacuum zum Syrup verdunstet, der beim Umrühren allmählich fest wird. Die Masse wird unter Erwärmen in wenig Aceton gelöst, dann die Lösung mit Wasser gesättigt. In einigen Stunden entstehen prismatische Nadeln, gelblich-weiss, Schmp. 117—118°.

0.1660 g Sbst.: 0.4202 g CO_2, 0.1062 g H_2O. — 0.1480 g Sbst.: 12 ccm N (17°, 750 mm).

$(C_5H_{10}O_3)N_2C_{13}H_{12}$. Ber. C 68.72, H 7.07, N 8.93.
Gef. » 69.04, » 7.15, » 9.28.

Ein Osazon war nicht zu gewinnen.

Reduction der Pentantriolsäure durch Jodwasserstoff. Zur Darstellung der Säure verwendet man zweckmässig auf 1 Theil Zucker in 5 Theilen Wasser 1.3 Theile Brom. Da bisher weder die Säure noch deren Lacton krystallisirt erhalten werden konnten[2]), benutzten wir zum Reductionsversuche das in bekannter Weise dargestellte, durch Alkohol gefällte und gut getrocknete, amorphe Calciumsalz.

1 Theil Calciumsalz + 0.35 Theile rother P + 8 Theile concentrirter JH (Sdp. 127°), im Einschmelzrohr 7 Stunden auf 140° erhitzt, lieferten bei der darauffolgenden Destillation mit Wasserdampf neben

[1]) Vergl. Darstellung d. Parasaccharopentose, diese Berichte 37, 1200 [1904].

[2]) Nach unseren neuesten Beobachtungen liefert die Säure ein krystallisirtes Chininsalz.

dem gesuchten Lacton eine wesentliche Menge eines wasserunlöslichen Oeles (Jodürs?); dieses wurde abgetrennt und mit 3 Theilen concentrirtem JH und 0.2 Theilen rothem P nochmals 7 Stunden, aber auf 170° erhitzt. Erneute Behandlung mit Wasserdampf ergab abermals ein lactonhaltiges Destillat, welches — vereinigt mit dem früheren — durch Pottasche neutralisirt, mit Kochsalz gesättigt und 5 Mal mit Aether geschüttelt wurde. Der Aetherextract war nicht ganz klar in Wasser löslich, er lieferte aber beim längeren Kochen mit Baryumhydrat und Reinigung der Lösung mittels Kohlensäure in guter Ausbeute ein Baryumsalz, dessen concentrirte Lösung auf Zusatz von Silbernitrat (1 : 3) sofort einen dicken Brei eines aus heissem Wasser leicht umkrystallisirbaren Silbersalzes ergab. Das lufttrockne Salz ist frei von Krystallwasser [1]):

0.2756 g Sbst.: 0.1322 g Ag.

$AgC_5H_9O_3$. Ber. Ag 48.00. Gef. Ag 48.33.

Zum Vergleich haben wir ein von Kahlbaum bezogenes Valerolacton in das Silbersalz verwandelt, und Hr. Professor Osann hatte die Güte, dieses Präparat krystallographisch mit jenem zu vergleichen, welches wir aus der Pentantriolsäure gewonnen hatten. Nach Osann sind »beide Salze zweifellos identisch«, was nur möglich ist, wenn die Pentansäure selbst ein Hydroxyl in γ-Stellung enthält.

Nebenproduct bei der Reduction. Nach beendigter Wasserdampfdestillation wurde der Retorteninhalt vom rothen Phosphor abfiltrirt und die wässrige Lösung mit Silberoxyd versetzt bis zur Entfernung des Jodwasserstoffs. Nach dem Absaugen des Jodsilbers kochten wir mit überschüssigem Calciumcarbonat bis zur neutralen Reaction und filtrirten. Durch Eindampfen der Flüssigkeit resultirte ein Syrup, der nach einigem Rühren sofort krystallinisch erstarrte. Dieses Calciumsalz, in wenig Alkohol gelöst und bis zur Sättigung mit Aceton versetzt, liefert schön ausgebildete, derbe, luftbeständige Prismen.

0.1758 g Sbst.: bei 115—120°: 0.0202 g H_2O, beim Glühen: 0.0328 g CaO.

$Ca(C_5H_7O_3)_2.2H_2O$. Ber. H_2O 11.76, Ca 13.07.
Gef. » 11.55, » 13.34.

0.1402 g Sbst.: 0.203 g CO_2, 0.0724 g H_2O.

$Ca(C_5H_7O_3)_2.2H_2O$. Ber. C 39.21, H 5.91.
Gef. » 39.49, » 5.78.

Unseres Wissens ist ein gleich zusammengesetztes Salz mit gleichen Eigenschaften bisher noch nicht beschrieben worden. Vielleicht besitzt die Säure die Constitution:

$$CH_3.CH(OH).CH:CH.COOH.$$

[1]) Vergl. Wolff, Ann. d. Chem. 208, 107.

464. H. Kiliani und F. Herold: Ueber Dioxy-propenyltricarbonsäure und α,γ-Dioxy-glutarsäure.

[Aus der medicin. Abtheilung des Universitäts-Laboratoriums Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 15. Juli 1905.)

Dioxypropenyltricarbonsäure wurde von Kiliani als Oxydationsproduct des Isosaccharins gewonnen[1]); sie spaltet beim Erhitzen Kohlendioxyd ab und geht über in eine Dioxyglutarsäure[2]), welche damals als die α, γ-Verbindung aufgefasst wurde, weil sie verschieden war von der α.β-Dioxyglutarsäure, welche man aus der Glutaconsäure darstellen kann. Diese Beweisführung wurde zwar bisher von keiner Seite beanstandet, sie ist aber nicht einwandfrei, denn die Verschiedenheit der beiden Dioxysäuren könnte auch durch stereochemische Verhältnisse bedingt sein. Dass mit jener Schlussfolgerung aber doch das Richtige getroffen worden war, ergiebt sich aus einer viel später erschienenen Arbeit von Ruff und Meusser[3]). Diese haben aus dem Isosaccharin durch Oxydation mit Hydroperoxyd eine Pentose gewonnen, welcher nach der Analyse ihres Benzylphenylhydrazons die Formel $C_5H_{10}O_4$ zukommt; dies ist aber nur möglich, wenn im Isosaccharin ein Hydroxyl am α-Kohlenstoff steht; würde sich das Hydroxyl am β-Kohlenstoff befinden, so müsste ein Zucker $C_5H_{10}O_5$ auftreten.

Nach anderer Richtung war aber eine erneute, genauere Untersuchung der α, γ-Dioxyglutarsäure von Wichtigkeit: Digitalose[4]), $C_7H_{14}O_5$, Digitoxose[5]), $C_6H_{12}O_4$, und Antiarose[6]), $C_6H_{12}O_5$, werden gegenwärtig hier untersucht; ihre Formeln lassen es möglich erscheinen, dass bei ihrer Oxydation eine Dioxyglutarsäure auftritt; diese kostbaren Zuckerarten stehen aber begreiflicher Weise nur in sehr kleinen Mengen zur Verfügung, und die Wahrscheinlichkeit, mit diesem Material ihre Constitution aufzuklären, wird natürlich um so grösser sein, je genauer die Eigenschaften der theoretisch möglichen Abbauproducte bekannt sind. Nun findet sich aber gerade nach dieser Richtung in der früheren Beschreibung der α, γ-Dioxyglutarsäure eine empfindliche Lücke. Die Säure besass keinen bestimmten Schmelzpunkt (Erweichen von 106° bis zu unbestimmt höherer Temperatur). Auch sonst blieb mancherlei zu ergänzen und zu verbessern, wie sich

[1]) Diese Berichte 18, 631 [1885].
[2]) Diese Berichte 18, 2514 [1885].
[3]) Diese Berichte 35, 2367 [1902].
[4]) Arch. für Pharm. 230, 257 [1892].
[5]) Arch. für Pharm. 233, 299 [1895]; 237, 446 [1899].
[6]) Arch. für Pharm. 234, 450 [1896].

aus dem Folgenden ergiebt. Da jetzt über die Constitution der früher Dioxypropenyltricarbonsäure benannten Verbindung kein Zweifel mehr bestehen kann:

$$HOOC.\underset{\displaystyle COOH}{C}(OH).CH_2.CH(OH).COOH,$$

dürfte sie, entsprechend der Nomenclatur in Richter's Lexikon, richtiger als α,γ-Dioxypropan-α, α, γ-tricarbonsäure zu bezeichnen sein.

Darstellung und Eigenschaften der dreibasischen Säure und ihrer Salze. An Stelle des früher benutzten freien Isosaccharins (Lactons) wird besser direct dessen Calciumsalz der Oxydation unterworfen und die Menge der concentrirten Salpetersäure auf 2 Th. herabgemindert; bei wiederholter Benutzung hat sich folgendes Verfahren bestens bewährt:

Je 50 g isosaccharinsaures Calcium (sorgfältig ausgewaschenes und an der Luft getrocknetes Rohproduct aus Milchzucker[1])) werden mit 100 g Salpetersäure (1.4) 24 Stunden auf 35°, dann 24 Stunden auf 45° und endlich ebenso lange auf 45—50° erwärmt; dabei bilden sich derbe Krusten von oxalsaurem Calcium. Bei Verarbeitung grösserer Mengen vereinigt man nun eine beliebige Anzahl von solchen Oxydationsmischungen, verdünnt auf ein bestimmtes Volumen und lässt noch 12 Stunden stehen, wobei sich eine weitere Menge Oxalat absetzt. In einer Probe der klar gewordenen Lösung bestimmt man hierauf durch Titration ohne Erwärmen den Gehalt an freier Säure; hieraus wird die entsprechende Menge Calciumcarbonat berechnet, diese allmählich zur vorher filtrirten Hauptlösung (in einem Kolben) gegeben und dabei gegen Schluss auf oder besser in kochendem Wasser erhitzt. Wenn richtig gearbeitet wird, soll höchstens am Ende der Operation ein Niederschlag von neutralem Calciumsalz entstehen. Dann spült man in eine Schale und fügt unter ständigem Verdampfen auf dem Wasserbade Kalkwasser hinzu, bis zur bleibenden, fast neutralen Reaction. Hierbei scheidet sich erst die Hauptmenge des zu gewinnenden Calciumsalzes ab, seine Menge wird noch etwas vermehrt, wenn schliesslich die etwas erkaltete Mischung mit 10 Gew.-Procent Alkohol

---

[1]) Bei der Behandlung des Milchzuckers mit Calciumhydrat bildet sich in den Flaschen ein reichlicher Bodensatz, welcher früher als »basische Calciumsalze« bezeichnet und meist einfach beseitigt wurde. Hr. Dr. Loeffler hat gefunden, dass jener Niederschlag reichlich isosaccharinsaures Calcium neben Carbonat enthält, und wir haben festgestellt, dass das isosaccharinsaure Calcium leicht daraus zu gewinnen ist nach folgendem Princip: Calcium-Bestimmung in einer Probe; aus der Differenz (gegenüber reinem Isosacharinat) Berechnung des Carbonats; Anrühren des Hauptmaterials mit soviel verdünnter Essigsäure, als dem Carbonat entspricht; Absaugen und Auswaschen mit nicht zuviel Wasser.

vermischt und erst nach 12 Stunden dem Abnutschen unterworfen wird. Der Calciumsalz-Niederschlag wird auf der Nutsche zuerst mit Wasser, dann mit 50-, schliesslich mit 95-proc. Alkohol gewaschen und auf Thon getrocknet. In einer Probe desselben wird das Calcium bestimmt (meist 18—20 pCt.), darauf die Hauptmenge des neutralen Calciumsalzes möglichst genau gewogen, mit 5 Theilen Wasser und soviel Oxalsäure versetzt, dass dadurch zwei Drittel des Gesammt-Calciums gebunden und abgeschieden werden. Die Umsetzung hat bei Zimmertemperatur zu erfolgen; zweckmässig beschleunigt man sie mittels Schüttelmaschine. Die vom Oxalat getrennte Lösung des sauren Calciumsalzes muss nun bis auf ca. 1.5 Th. (bezogen auf das verwandte neutrale Salz) concentrirt werden, damit eine genügende Krystallisation entsteht; directes Verdampfen ist wegen der möglichen Abspaltung von Kohlensäure unzulässig; andererseits ist aber hier auch die Anwendung der Vacuum-Destillation bedenklich, weil sie selten ohne locale Ueberhitzung durchgeführt werden kann. Sehr gut und verhältnissmässig rasch gelingt jedoch die Verdunstung der Lösung in flachen Schalen, welche man auf ein grosses Wasserbad so setzt, dass sie möglichst weit vom Wasser berührt werden; wenn dessen Temperatur beständig auf 30—40° erhalten wird, können in 24 Stunden leicht 250—300 g Wasser zur Verdunstung gebracht werden. Aus der entsprechend concentrirten Lösung krystallisirt langsam (in 2—3 Tagen) das saure Calciumsalz der α, γ-Dioxy-propan-α, α, γ-tricarbonsäure in festen Krusten (meist dünne Prismen) aus; häufiges Rühren befördert sehr die Abscheidung. Das Salz wird durch Absaugen und Waschen mit (nicht zuviel!) Wasser sofort analysenrein erhalten; die Mutterlaugen liefern bei weiterer Verdunstung noch mehr davon (Ausbeute ca. 45—50 pCt. vom neutralen Salze).

Kiliani hatte früher in solchem Calciumsalze 8.77 pCt. Calcium gefunden und deshalb einfach die Formel $(C_6H_7O_8)_2Ca$ angenommen; wir fanden bei den jetzt bereiteten Salzen mehrmals den gleichen Metallgehalt, noch öfter aber nur 7.8 pCt. Calcium, und eine Titration lehrte ferner, dass das Salz eine Lactonbindung enthält; folglich muss obige Formel umgewandelt werden in $(C_6H_5O_7)_2Ca.2H_2O$ (ber. 8.83 pCt. Ca) und das metallärmere Salz ist $(C_6H_5O_7)_2Ca.5H_2O$ (ber. 7.89 pCt. Ca).

0.9876 g lufttrockne Sbst. + 20 Th. H_2O + Phenolphtaleïn verbrauchten 40 ccm $^1/_{10}$-*n*. Lauge bis zur Rothfärbung; beim Erhitzen auf dem Wasserbade aber noch 37.5 ccm bis zur bleibenden Endreaction, also zusammen 77.5 ccm. Ber. für $(C_6H_5O_7)_2Ca.5H_2O$: 2 NaOH 38.9 ccm, für 4 NaOH 77.8 ccm.

Dem Lactoncharakter dürfte auch zuzuschreiben sein, dass das Salz so auffallend langsam auskrystallisirt. Die Lactonbindung entsteht bei der einzuhaltenden niedrigen Temperatur nur äusserst langsam.

0.2006 g lufttr. Sbst.: 0.2084 g CO_2, 0.0752 g H_2O.

$(C_6H_5O_7)_2Ca.5H_2O$. Ber. C 28.33, H 3.96.
Gef. » 28.33, » 4.19.

Das Salz[1]) verliert beim Erhitzen auf 100—120° rasch über 24 pCt., wobei ausser Wasser auch schon Kohlensäure entweicht, aber nicht so, dass der Erhitzungsrückstand einfach saures dioxyglutarsaures Calcium wäre und direct auf Dioxyglutarsäure verarbeitet werden könnte. Durch Zerlegung einer grösseren Menge des sauren Calciumsalzes der dreibasischen Säure bei gewöhnlicher Temperatur und Verdunstung im Vacuum haben wir die freie α,γ-Dioxy-propan-α,α,γ-tricarbonsäure zunächst als dicken Syrup gewonnen, der im Gegensatz zu der älteren Beobachtung leicht theils tafelförmige, theils prismatische Krystalle abschied; diese zerflossen aber an der Luft (z. B. schon auf dem Objectglase) alsbald wieder zum Syrup.

Das neutrale Natriumsalz liefert in der Concentration 1 : 10 nach Zugabe des berechneten Kupfernitrats in Lösung 1 : 2 innerhalb 12—18 Stunden hellblaue Körner des Kupfersalzes, leicht auszuwaschen, an der Luft rasch constant werdend, wasserfrei:

0.3594 g lufttr. Sbst.: 0.1424 g CuO.

$(C_6H_5O_8)_2Cu_3$. Ber. Cu 31.76. Gef. Cu 31.66.

Neutrale Alkalisalzlösung, vermischt mit der berechneten Menge Chininchlorhydrat (dieses gelöst in 5 Theilen heissen Wassers) giebt rasch prächtige Nadelbüschel des neutralen Chininsalzes, Schmp. 142°, leicht abzusaugen und leicht umzukrystallisiren aus kochendem Wasser.

0.2056 g Sbst.: 0.4854 g CO_2, 0.135 g H_2O. — 0.155 g Sbst.: 9.5 ccm N (17°, 752 mm).

$C_6H_8O_8.3C_{20}H_{24}N_2O_2.3H_2O$. Ber. C 64.13, H 7.01, N 6.82.
Gef. » 64.45, » 7.35, » 7.02.

Darstellung der α,γ-Dioxy-glutarsäure. Wir haben wiederholt versucht, zur Gewinnung dieser Säure die vorherige Isolirung der dreibasischen Säure ganz zu umgehen, indem wir nach beendigter Oxydation des Isosaccharins die Temperatur so hoch steigerten, dass beträchtliche Kohlensäureentwickelung erfolgte. Aus dem hierbei verbleibenden Syrup vermochten wir aber weder eine directe Krystallisation der gesuchten Dioxyglutarsäure, noch eine befriedigende Menge ihres schwer löslichen und gut krystallisirenden Calciumsalzes zu ge-

[1]) Da das reine Salz zur völligen Auflösung mehr als 20 Theile Wasser bedarf, versuchten wir, seine Gewinnung zu vereinfachen durch Auflösung des neutralen Salzes in der berechneten Menge Salzsäure (1.1), wovon nur ca. 1 Gew.-Theil nöthig ist; es krystallisirt dann in 2—3 Tagen wohl saures Salz aus, aber zu wenig, und die Ausbeute wird noch geringer dadurch, dass zur völligen Beseitigung des Chlorcalciums das Waschen hier mit wesentlich mehr Wasser durchgeführt werden muss.

winnen. Wir gingen deshalb von dem nach obiger Vorschrift bereiteten, reinen, sauren Calciumsalze der dreibasischen Säure aus und verbesserten die frühere Methode in der Richtung, dass nicht mehr die syrupförmige Säure auf 120° erhitzt, sondern dieselbe in 50-procentiger, wässriger Lösung am Rückflusskühler gekocht wird. Dies führt zu weit reinerem und direct krystallisirbarem Product; der früher nöthige Umweg über das Calciumsalz der Dioxyglutarsäure fällt dadurch weg.

1 Theil saures Calciumsalz der dreibasischen Säure + ber. $C_2O_4H_2.2H_2O$ + 10 Theile Wasser werden 1/2 Stunde auf kochendem Wasser erhitzt (unter öfterem Umschwenken), die Lösung wird abgesaugt, in tarirter Schale bis auf wenig mehr als 1 Theil eingedampft, in einen Kolben gespült, dabei verdünnt bis zu 1.5 Theilen und nun 2 1/2 Stunden am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt, wobei sich reichlich Kohlensäure entwickelt, die Lösung aber höchstens schwach gelb wird. Verdampft man sie dann zum Syrup und concentrirt diesen noch etwas im Vacuum, so beginnt bald Krystallisation, welche in einigen Tagen noch zunimmt und nach kräftigem Absaugen ohne Nachwaschen ca. 18 pCt. der theoretischen Ausbeute beträgt.

Die rohen Krystalle verhalten sich beim Erhitzen im Capillarrohr ganz wie Kiliani's früheres Material: Erweichen von 106° ab, Schmelzen erst bei viel höherer Temperatur. Rührt man aber diese Krystalle mit 1/3 ihres Gewichtes Wasser an, saugt nach 1/4 Stunde wieder kräftig ab und presst schliesslich noch zwischen Filtrirpapier, so zeigt die so gereinigte Säure den constanten Schmp. 164—165° und diese Krystalle sind ein Lacton der α, γ-Dioxyglutarsäure.

0.2394 g vacuumtr. Sbst.: 0.3394 g CO_2, 0.099 g H_2O.

$(C_5H_6O_5)_2.H_2O$. Ber. C 38.69, H 4.54.
Gef. » 38.67, » 4.62.

Titration: 0.2126 g werden nach Zusatz von 15.4 ccm $^1/_{10}$-n. Lauge alkalisch, beim folgenden Erhitzen aber wieder sauer und verbrauchen noch 13 ccm bis zur bleibenden Neutralisation, zusammen also 28.4 ccm. Ber. für 2NaOH: 13.7 ccm, für 4NaOH 27.4 ccm.

0.591 g verbrauchen ebenso 39 ccm und dann noch 37.5 ccm. Ber. je 38.1 ccm.

Dass nicht etwa eine bimolekulare Verbindung $C_{10}H_{14}O_{11}$ vorliegt, beweist die Mol.-Gew.-Bestimmung in Eisessig: 0.1462 g Sbst. in 10 g Eisessig: E = 0.325°, M gef. 175; ber. für $C_5H_6O_5$ 146, für $C_{10}H_{14}O_{11}$ 310.

Calciumsalz. Neutrale Natriumsalzlösung 1 : 30 + ber. $CaCl_2$ in Lösung 1 : 10 liefert nach dem Reiben der Wand sofort schön ausgebildete, sechsseitige Täfelchen, auf welchen aber bald dichte Krystallbüschel anschiessen; das mit Wasser gewaschene Salz verwittert an der Luft; nach dem Erhitzen auf 100° besitzt es die früher von Kiliani ermittelte Zusammensetzung.

0.1496 g bei 100° getr. Sbst.: 0.1514 g CO_2, 0.0538 g H_2O. — 0.2698 g bei 100° getr. Sbst.: 0.069 g CaO.

$C_5H_6O_6Ca.H_2O$. Ber. C 27.25, H 3.66, Ca 18.23.
Gef. » 27.60, » 4.02, » 18.28.

Zinksalz. Natriumsalzlösung 1:30 + ber. $ZnSO_4$ in Lösung 1:10 auch bei kräftigem Reiben meist erst nach einigen Stunden Beginn der Krystallisation: schmale, elliptisch abgegrenzte Plättchen, an beiden Längsenden zugespitzt.

0.2806 g lufttrockene Sbst.: 0.0898 g ZnO. — 0.1744 g lufttr. Sbst.: 0.056 g ZnO.

$2(C_5H_6O_6Zn).3H_2O$. Ber. Zn 25.71. Gef. Zn 25.77, 25.80.

0.2538 g bei 100° getr. Sbst.: 0.0896 g ZnO.

$C_5H_6O_6Zn$. Ber. Zn 28 69. Gef. Zn 28.36.

Kupfersalz. Natriumsalzlösung 1 : 15 + ber. $CuSO_4$ in Lösung 1 : 10, ebenfalls erst beim Reiben Ausscheidung: kurze Nädelchen, meist zu Büscheln vereinigt, nur schwach blau. Nach 6 Stdn. filtrirt, mit Wasser gewaschen, auf Thon und bei 100° getrocknet:

0.2390 g Sbst.: 0.0776 g CuO.

$C_5H_6O_6Cu.H_2O$. Ber. Cu 26.04. Gef. Cu 25.94.

Lactonfreie α,γ-Dioxyglutarsäure wird erhalten durch Zerlegung des Calciumsalzes mittels der äquivalenten Menge Oxalsäure, Verdunsten der filtrirten Lösung im Vacuum über Schwefelsäure: farblose Tafeln oder Prismen, welche bei ca 115° zu erweichen beginnen und erst über 120° zum eigentlichen Schmelzen kommen, unter sichtbarer Blasenbildung (wahrscheinlich Wasserdampf in Folge von Lactonbildung). Solches Material hatte Kiliani früher zu seiner Analyse benutzt, deren Resultate für $C_5H_8O_6$ sprachen. Die Titration lehrte, dass hier die wirkliche zweibasische Säure vorliegt:

0.2014 g verbrauchten sofort 24.1 ccm $^1/_{10}$ *n*. Lauge zur Neutralisation Ber. für $C_5H_8O_6$: 2NaOH 24.5 ccm.

Zur etwaigen Identificirung eignet sich nach Obigem am besten die durch Kochen und directes Eindampfen gewonnene Lactonsäure $(C_5H_6O_5)_2.H_2O$ wegen ihres scharfen Schmelzpunktes.

465. S. M. Auld und A. Hantzsch: Ueber Verbindungen von Ketonen und Aldehyden mit Quecksilberoxyd.

(Eingegangen am 19. Juli 1905.)

Im Gegensatz zu den zahlreichen, meist kaum löslichen und ziemlich complicirt zusammengesetzten Mercuriderivaten des Acetons[1]) ist eine dieser Verbindungen durch Leichtlöslichkeit in Wasser und Einfachheit ihrer Bildung ausgezeichnet. Sie ist sogar die wohl am längsten bekannte organische Mercuriverbindung, denn ihre Bildung ist bereits vor 34 Jahren von Reynolds[2]) aufgefunden worden. Sie entsteht einfach durch Auflösung von Mercurioxyd in einer alkalisirten, wässrigen Acetonlösung. Trotzdem hat sie bisher weder analysirt noch sonst genauer untersucht werden können, da sie sich aus einer solchen Lösung ziemlich rasch in Form einer amorphen, nicht mehr wasserlöslichen Masse ausscheidet, die nach Reynolds' und nach unseren eigenen Analysen der empirischen Formel $2\,C_3H_6O, 3\,HgO$ entspricht. Die Erwartung, dass diesem primären, einfach als Lösung von Mercurioxyd in wässrigem Aceton zu betrachtenden Quecksilberpräparat eine specifische physiologische Wirkung und therapeutische Verwerthung zukommen könnte, hat uns zwar mit zu seiner Untersuchung veranlasst, sich aber im wesentlichen nicht erfüllt. Doch haben wir dieses wasserlösliche Quecksilberoxyd-Aceton isoliren und seine Structur mit ziemlicher Sicherheit feststellen können.

Die wasserlösliche Verbindung geht in die unlösliche durch den Einfluss von Hydroxylionen über; befreit man sie rasch von denselben, so ist sie ziemlich stabil und liefert vor allem gut charakterisirte Haloïdsalze. Sie besitzt dieselbe Zusammensetzung $2\,C_3H_6O, 3\,HgO$ wie die unlösliche Verbindung. Letztere ist somit ein Polymeres der Ersteren.

Die Constitution der wasserlöslichen Verbindung, $2\,C_3H_6O, 3\,HgO = C_6H_{12}Hg_3O_5$, ergiebt sich aus Folgendem: Sie bildet mit Halogenwasserstoffsäuren Salze von der Formel $C_6H_{10}Hg_3O_3X_2$ und von der Art der Mercurihaloïde; sie enthält also zwei an Quecksilber gebundene Hydroxylgruppen: $C_6H_{10}HgO(HgOH)_2$. Sie wird ferner durch Brom in Mercuribromid und asymmetrisches (nicht symmetrisches) Dibromaceton, $CH_3.CO.CHBr_2$, gespalten; sie ist also ein Derivat eines asymmetrischen Dimercuriacetons, $CH_3.CO.CH(HgOH)_2$. Endlich ist sie trotz ihrer Löslichkeit in Wasser indifferent gegen

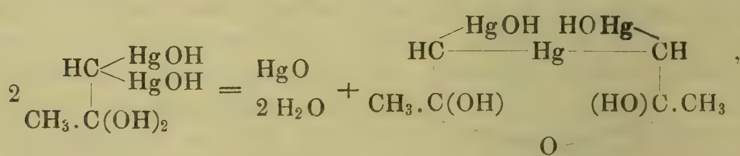
[1]) Vergl. z. B. Biilmann, diese Berichte 35, 2584 [1902]; Oppenheimer, ebenda 32, 986 [1899]; K. Hofmann, ebenda 31, 1909 [1898] u. a. O.

[2]) Zeitschr. für Chem. 1871, 254.

Hydroxylamin und Phenylhydrazin; sie wird deshalb nicht mehr intacte Ketoncarbonyle enthalten, sondern, ähnlich wie andere aus Ketonen und Mercuriacetat hervorgehende Körper[1]), die Carbonyle bei dem Condensationsvorgang verloren haben, also aus dem Hydrat des asymmetrischen Dimercuriacetons, $CH_3.C(OH)_2.CH(HgOH)_2$, durch Anhydrisirung von $2\,\dot{C}(OH)_2$ zu $>\dot{C}(OH).O.\dot{C}(OH)$ hervorgegangen sein. Wenn man nun hiernach dieses freilich bisher nicht isolirte »Dimercuriacetonhydrat«, $C_3H_8O_4Hg_2$, als Muttersubstanz annimmt, so muss Letzteres beim Uebergang in die reelle Verbindung $C_6H_{12}Hg_3O_5$ nach der Gleichung:

$$2\,C_3H_8O_4Hg_2 = C_6H_{12}O_5Hg_3 + 2\,H_2O + HgO$$

ausser Wasser noch Quecksilberoxyd abspalten. Dieser Vorgang kann aber mit Hilfe der Structurformel des Dimercuriacetonhydrats, $CH_3.C(OH)_2.CH(HgOH)_2$, nur folgendermaassen dargestellt werden:



d. i. die letztere Formel ist die Structurformel der wasserlöslichen Verbindung aus Mercurioxyd und Aceton. Sie sei in Ermangelung eines kurzen, rationellen Namens bezeichnet als Trimercuridiacetonhydrat.

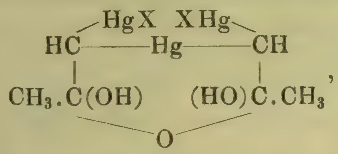
Für die Bildung desselben aus Mercurioxyd und Aceton ist eine alkalisch reagirende, wässrige Lösung nöthig. Deshalb wird das Aceton jedenfalls in der Enolform, als Salz des »*aci*-Acetons«, $CH_3.C(ONa):CH_2$, reagiren und zunächst 1 Mol. hydratisches Mercurioxyd addiren:

$$CH_3.C(ONa):CH_2 + HO.Hg.OH = CH_3.C{<}^{ONa}_{OH}.CH_2.HgOH.$$

Dieses Additionsproduct wird durch Wasseraustritt das Salz des Monomercurihydrat-*aci*-Acetons, $CH_3.C(ONa):CH.HgOH$, bilden; mit diesem wird sich die Addition von $Hg(OH)_2$ und der nachherige Wasseraustritt wiederholen und so zu dem Salz des Dimercurihydrat-*aci*-Acetons, $CH_3.C(ONa):C(HgOH)_2$, führen; Letzteres wird sich (wie übrigens auch die anderen Natriumsalze) in Natron und das freie *aci*-Aceton hydrolysiren, aus dieser Enolform spontan die Ketoform regeneriren und so schliesslich auf die oben angeführte Weise in

[1]) Julius Sand, diese Berichte 36, 3699 [1903].

sogen. Trimercuridiacetonhydrat erzeugen. Die aus dem Hydrat entstehenden, fast unlöslichen Trimercuridiacetondihaloïde,



werden durch Säureüberschuss rasch in Aceton und Mercurihaloïde gespalten. Sauerstoffsäuren, gleichviel ob starke wie Schwefelsäure und Salpetersäure oder schwache wie Essigsäure, bilden aber überhaupt keine isolirbaren Salze, sondern anscheinend direct die Spaltungsproducte (Mercurisalze und Aceton), sodass nur solche Säuren, die kaum dissociirende Mercurisalze liefern, Trimercuridiacetonsalze zu bilden vermögen. Damit stimmt die Existenz eines »Pikrats«, $C_6H_{12}O_5Hg_3 + \frac{1}{2} C_6H_3N_3O_7 + 3 H_2O$, in sofern überein, als auch, wie an anderer Stelle gezeigt werden soll, aus Pikrinsäure und Mercurisalzen unter Umständen ein nicht dissociirendes »Mercuripikrat« entsteht. Uebrigens mögen die erwähnten Salze auch in Folge ihrer Unlöslichkeit von der spaltenden Wirkung der Säure geschützt werden. Dass sie wirklich dem wasserlöslichen Trimercuridiacetonhydrat und nicht etwa dem Polymeren oder einem anderen verwandten Producte zugehören, geht daraus hervor, dass sie durch verdünnte Sodalösung die wasserlösliche Quecksilberbase regeneriren, die sich natürlich unter diesen Umständen rasch in das unlösliche Polymere von Reynolds verwandelt. Letzteres bildet, vielleicht in Folge seiner Unlöslichkeit und Indifferenz, überhaupt keine Salze.

Durch intensive Einwirkung von Alkalien liefern alle diese Stoffe als letztes Reactionsproduct Acetonmercabid, $CH_3.CO.C{<}^{Hg_2O}_{HgOH}$, indem gleichzeitig neben Wasser Aceton in Freiheit gesetzt wird:

$$C_6H_{12}O_5Hg_3 \xrightarrow{NaOH} H_2O + C_3H_6O + C_3H_4O_3Hg_3.$$

Homologe des Acetons (Propionon und Butyron) bilden zwar unter analogen Bedingungen primär auch wasserlösliche Mercuriverbindungen, gehen aber in dieser Form sehr leicht in die unlöslichen, colloïdalen Anhydride über. Acetophenon liefert nur ein wasserunlösliches Mercuriderivat; Benzophenon reagirt überhaupt nicht, was damit übereinstimmt, dass nur enolisirbare Ketone, und zwar eben in ihrer »*aci*-Form«, Mercurioxyd addiren, entsprechend dem oben angenommenen Bildungsschema.

Die Angabe K. Hofmann's[1]), dass Acetaldehyd durch Natron und Quecksilberoxyd nur verharzt werde, gilt nur für concentrirte

[1]) Diese Berichte 31, 1904 [1898].

Lösungen; unter gewissen Bedingungen liefert auch Acetaldehyd gleich dem Aceton primär eine wasserlösliche Trimercuriverbindung, die der typischen Aldehydreactionen ermangelt und sehr rasch in den fast unlöslichen Trimercuridialdehyd, $2C_2H_4O, 3HgO = C_4H_8Hg_3O_5$, übergeht. Ueberhaupt verhalten sich diese Mercurialdehyd-Derivate zu den entsprechenden Mercuriacetonen ähnlich wie das Acetonmercabid zum Aldehydmercabid, das allerdings nach K. Hofmann's Untersuchungen bisher nur in Form von Salzen bekannt ist[1]).

Chloral als ein nicht enolisirbarer und auch gegen Alkali instabiler Aldehyd liefert natürlich keine Mercuriverbindung.

Experimentelles.

Frisch gefälltes Quecksilberoxyd löst sich in einer rein wässrigen Acetonlösung auch beim Erwärmen nicht; wohl aber rasch und in grossen Mengen, wenn man die Flüssigkeit durch einige Tropfen Natron alkalisch macht. Da aber das freie Alkali polymerisirend wirkt und deshalb ziemlich schnell das unlösliche Polymere von Reynolds abscheidet, so muss man zur Conservirung und Gewinnung der wasserlöslichen Quecksilberbase die Hydroxylionen sofort unschädlich machen und entfernen. Dies gelingt am besten, wenn man an Stelle von Natron Baryt anwendet und diesen dann als Carbonat niederschlägt. Man verfährt deshalb nach folgender Vorschrift zur Gewinnung von

wasserlöslichem Trimercuridiacetonhydrat, $C_6H_{12}O_5Hg_3$.

Das aus etwa 20 g Quecksilberchlorid gefällte, gut ausgewaschene Mercurioxyd wird in noch feuchtem Zustande mit einer Lösung von etwa 6 ccm Aceton in 100—150 ccm Wasser unter allmählichem Zusatz einiger Tropfen Barytwasser so lange geschüttelt, bis alles gelöst ist. Alsdann wird der Baryt durch Kohlensäure gefällt und deren Ueberschuss durch einen Luftstrom entfernt. Nun filtrirt man das Baryumcarbonat ab und dampft die klare Lösung auf dem Wasserbad ein, wobei auch nach Verflüchtigung des überschüssigen Acetons nichts ausfällt. Es hinterbleibt eine klebrige, syrupartige Substanz, die sich in viel Wasser beim Umrühren wieder klar und fast farblos ist.

Die Substanz ist wegen ihrer Klebrigkeit schwierig in einen zur Analyse geeigneten Zustand zu bringen. Im Vacuum über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz gebracht, ergab sie nur mangelhaft stimmende Zahlen.

$C_6H_{12}Hg_3O_5$. Ber. Hg 78.53, C 9.42, H 1.55.
Gef. » 78.78, » 8.54, » 2.31.

Bessere Resultate ergab die indirecte Analyse durch Spaltung vermittelst überschüssiger Salzsäure in Aceton und Mercurichlorid, die sich schon in

[1]) Diese Berichte 31, 2783 [1898].

der Kälte glatt vollzieht. Eine Lösung der Quecksilberbase wurde halbirt; die eine Hälfte wurde stark angesäuert und dann das Quecksilber als Quecksilbersulfid bestimmt. Die andere Hälfte wurde mit Salzsäure in geringem Ueberschuss versetzt, gekocht und das gebildete Aceton im Destillat nach der Methode von Colischonn als Jodoform bestimmt.

20 ccm Lösung: 0.0559 g HgS. — 20 ccm Lösung: I. 0.1016 g CHJ_3, II. 0.1026 g CHJ_3.

$C_6H_{12}Hg_3O_5$. Ber. Hg : C 100 : 12.
Gef. » I. 100 : 12.2, II. 100 : 12.3.

Die Lösung des Trimercuridiacetonhydrats wirkt nach Versuchen, die die HH. Prof. A. Kunkel in Würzburg und P. Ehrlich in Frankfurt a/M. auszuführen die Güte hatten, noch viel toxischer als Sublimat; ihre Dosis letalis chronica innerhalb mehrerer Tage ist z. B. mehr als dreimal so klein als die des Sublimats. Die Lösung wird auch sehr viel rascher vom subcutanen Bindegewebe resorbirt, sodass grössere Dosen schon nach 3 Minuten zum Tode führen.

Aehnlich dem Quecksilberoxyd besitzt die wasserlösliche Quecksilberbase eine sehr schwach alkalische Reaction und eine sehr geringe Leitfähigkeit. Gefunden wurde bei 18°:

v	μ
256	0.018
512	0.022.

Trimercuridiaceton-Dihaloïde werden aus der wässrigen Lösung der Base durch vorsichtigen Zusatz von Halogenwasserstoffsäuren gefällt, wenn man jeden Ueberschuss der spaltend wirkenden Säure vermeidet.

Trimercuridiaceton-dichlorid, $C_6H_{10}O_3Hg_3Cl_2$, wird auf diese Weise als ein farbloses Pulver niedergeschlagen, das schwer in Alkohol, leicht in Pyridin und Anilin, aber in Wasser nur so spurenweise löslich ist, dass selbst eine etwa $^1/_{6500}$-*n*. Salzsäurelösung beim Eintropfen in eine genügend starke Lösung der Quecksilberbase noch eine Trübung erzeugt.

$C_6H_{10}O_3Hg_3Cl_2$. Ber. Hg 75.85, Cl 8.97.
Gef. » 75.55, » 8.82.

Das rein weisse Salz wird beim Erhitzen gelblich und schmilzt unscharf gegen 110°.

Das Platindoppelsalz, $C_6H_{10}O_3Hg_3.PtCl_6$, fällt sofort als ein gelblich-brauner Niederschlag beim Zugeben einer salzsauren Platinchloridlösung zu dem in Pyridin gelösten Chlorhydrat aus. Es ist amorph, in allen Mitteln kaum löslich und verpufft plötzlich bei 178°.

$C_6H_{10}O_3HgCl_6Pt$. Ber. Pt 17.1. Gef. Pt. 16.8.

Trimercuridiaceton-dibromid, wurde wie das Dichlorid dargestellt und durch Auflösen in Pyridin und Ausfällen mit heissem

Wasser gereinigt. Es bildet sehr kleine, weisse Nadeln vom Schmp. 127°, die in warmem Alkohol und Aether, sowie in Pyridin leicht, in anderen Mitteln aber nur sehr schwer löslich sind.

$C_6H_{10}O_3Hg_3Br_2$. Ber. Hg 67.41, Br 17.93.
Gef. » 67.43, » 17.61.

Trimercuridiaceton-dijodid kann wegen seines leichten Zerfalls durch Säuren unter Abspaltung von Mercurijodid nicht direct aus der Base und Jodwasserstoffsäure dargestellt werden. Wird aber die Lösung der Base erst mit Jodkaliumlösung und dann mit verdünnter Essigsäure unter Abkühlen versetzt, so entsteht ein schwach gelber Niederschlag, der nach Absaugen und Auswaschen durch Ausfällen der Pyridinlösung mit Wasser das reine Jodid in Form kleiner Nadeln ergiebt, die bei 104° schmelzen. Es ist ziemlich löslich in Alkohol und Aether, aber beinahe unlöslich selbst in heissem Wasser.

$C_6H_{10}O_3Hg_3J_2$. Ber. Hg 60.97, J 25.87.
Gef. » 60.80, » 25.52.

Das Pikrat entsteht, wenn man die wässrige Lösung der Base mit alkoholischer Pikrinsäurelösung vermischt, beim Abdampfen und Abkühlen in kleinen, gelben Krystallen. Es besitzt, von den Haloïdsalzen abweichend, eine complicirte Zusammensetzung. Zur Analyse wurde in der wässrigen Lösung erst das Quecksilber als Sulfid und sodann im Filtrat die Pikrinsäure durch Titration mit Natron bestimmt. Das Wasser ergab sich durch Gewichtsverlust bei 100°.

$$(C_6H_{12}O_5Hg_3)_2 + C_6H_2(NO_2)_3OH + 6H_2O.$$

$C_{18}H_{27}O_{17}N_3Hg_6.6H_2O$.
Ber. Hg 66.3, $C_6H_3N_3O_7$ 12.58, H_2O 2.98.
Gef. » 66.7, 66.3, » 12 07, » 2.98.

In heissem Wasser ist das Pikrat ziemlich löslich; die Lösung ist fast garnicht dissociirt, denn die Leitfähigkeit bei 25° und v_{1100} wurde zu 0.042 gefunden.

Durch überschüssige, verdünnte Salzsäure wird die Base, jedoch nicht momentan, sondern mit messbarer Geschwindigkeit, in Quecksilberchlorid und Aceton gespalten; denn dieser Vorgang ist durch einen merklichen Leitfähigkeitsrückgang (in Folge des Uebergangs der stark leitenden Salzsäure in kaum leitendes Mercurichlorid) wenigstens in den letzten Momenten zeitlich zu verfolgen.

Base von v_{512} + HCl von v_{40} (Letztere in geringem Ueberschuss ergab bei 18° die Leitfähigkeit:

Minuten	1	3	6	8	12	25
μ	0.00213	204	200	195	191	187.

Durch concentrirte Halogenwasserstoffsäuren und starke Sauerstoffsäuren erfolgt die Spaltung fast momentan. Dass in solchen Lösungen

der Sauerstoffsäuren auch anfangs kaum Spuren von Salz der unveränderten Base vorhanden sein können, ergab sich daraus, dass die Leitfähigkeit solcher Gemische (z. B. von Quecksilberbase und Salpetersäure) von Anfang an constant war.

Dass die Einwirkung von Halogenen auf Trimercuridiacetonhydrat neben Mercurihaloïden asymmetrische Dihalogenacetone liefert, lässt sich am besten bei Anwendung von Brom nachweisen. Eine Lösung von Brom in Bromkalium wurde allmählich zu der wässrigen Lösung der Base unter häufigem Umschütteln so lange hinzugefügt, bis das anfangs ausgefallene Dibromid vom Schmp. 127° wieder verschwunden und statt seiner ein äusserst scharf riechendes Oel aufgetreten war. Wurde dieses mit Wasserdampf übergetrieben und mit neutralem Hydroxylamin in wässrig-alkoholischer Lösung digerirt, so entstand Methylglyoxim vom Schmp. 155°.

$C_3H_6N_2O_2$. Ber. N 27.5. Gef. N 27.7.

Das ursprüngliche Oel war also *asymm.* Dibromaceton. Die wässrige Lösung des Trimercuridiacetonhydrats wird durch Schwefelwasserstoff unter Bildung von Mercurisulfid zersetzt. Durch Alkalien wird sie rasch, durch Salze langsamer, ebenso aber auch schon beim Stehen der rein wässrigen Lösung im Sonnenlicht in Reynolds' unlösliche Verbindung $2C_3H_6O, 3HgO$ verwandelt, also in

Polymeres Trimercuridiacetonhydrat. Zur Sicherheit, dass hier wirkliche Polymerisation und nicht etwa eine blosse Anhydridbildung stattgefunden hat, wurde es nochmals analysirt.

$C_6H_{12}O_5Hg_3$.	Ber.	C 9.42,	H 1.55,	Hg 78.53.
	Gef.	» 9.59, 9.43,	» 1.59, 1.47,	» 78.35.

Durch Kochen mit Alkalien wird das lösliche Trimercuridiacetonhydrat und auch sein Polymeres zersetzt nach der Gleichung

$$C_6H_{12}O_5Hg_3 = H_2O + C_3H_6O + C_3H_4O_3Hg_3$$

in Aceton, das im Destillat durch die Jodoformprobe nachgewiesen wurde, und in

Acetonmercabid, $CH_3.CO.C{\lesssim}^{Hg_2O}_{HgOH}$. Denn der weisse, unlösliche Rückstand ergab ohne weitere Reinigung:

$C_3H_4Hg_3O_3$.	Ber.	C 5.23,	H 0.58,	Hg 87.20.
	Gef.	» 5.92,	» 0.98,	» 86.80,

und ist identisch mit dem von K. Hofmann[1]) bereits kurz erwähnten Körper, für den in Folge eines Druckfehlers die Formel $C_3H_7Hg_3O_4$ angegeben ist.

Acetophenon und Quecksilberoxyd wirken unter denselben Bedingungen wie Aceton und Quecksilberoxyd, also bei Anwesenheit

[1]) Diese Berichte **31**, 1909 [1898].

von etwas Alkali, nicht auf einander ein, auch nicht nach Zusatz von Alkohol. Das Mercurioxyd wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht gelöst und erst durch längeres Digeriren bei 100° in eine schwach gelbe, unlösliche Verbindung verwandelt, die von Salzsäure in Quecksilberchlorid und Acetophenon gespalten wird. Da sie nicht dem wasserlöslichen Trimercuridiacetonhydrat, sondern anscheinend dem Reynolds'schen Polymeren entspricht, wurde sie nicht näher untersucht. — Die Unmöglichkeit, aus Benzophenon und Chloral Mercuriverbindungen auf diese Weise zu erhalten, wurde schon oben erwähnt.

Acetaldehyd und Quecksilberoxyd geben bei Anwesenheit von viel Wasser und geringen Mengen von Alkalien oder Baryt sehr rasch eine klare Lösung, die zweifellos das dem Acetonderivat analoge Trimercuridialdehydhydrat enthält, da sie alle wesentlichen Reactionen mit Ersterem theilt, also z. B. indifferent gegen Phenylhydrazin, Hydroxylamin und fuchsinschweflige Säure ist. Allein im Gegensatz zur wasserlöslichen Acetonbase lässt sich die wasserlösliche Aldehydbase auch nach sofortiger Abstumpfung des freien Alkalis, bezw. Ausfällen des Baryts durch Kohlensäure nicht isoliren, da sie nur bei 0° einigermaassen beständig ist, aber beim Eindunsten sehr rasch als das unlösliche Polymere, das Analogon von Reynolds' Acetonverbindung, ausfällt. Dieser

Polymere Trimercuridialdehyd, $(C_4H_8O_5Hg_3)_x$, wird natürlich bequemer unter Umgehung des wasserlöslichen Products erhalten und zwar nach folgender Vorschrift:

3 ccm einer etwa 50-procentigen, wässrigen Lösung von Acetaldehyd und eine aus 4 g Mercurichlorid erhaltene Menge Quecksilberoxyd werden mit einigen Tropfen Natron so lange gelinde erwärmt, bis sich das gelbe Quecksilberoxyd in ein rein weisses Pulver verwandelt hat. Das so erhaltene Anhydrid wird mit viel kaltem Wasser und verdünnter Essigsäure ausgewaschen; es ist in allen organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich und zersetzt sich gegen 100°, ohne zu schmelzen.

$C_4H_8O_5Hg_3$. Ber. Hg 81.52. Gef. Hg 81.32, 81.33.

Von Salzsäure wird der Trimercuridialdehyd leicht gelöst, bezw. in Acetaldehyd und Mercurichlorid gespalten; denn aus einer solchen Lösung wird durch Natron zuerst gelbes Quecksilberoxyd gefällt. Letzteres löst sich bei Zusatz von mehr Natron im Acetaldehyd auf und wird dann schliesslich wieder als ursprünglicher Trimercuridiacetaldehyd gefällt. Auf der völligen Unlöslichkeit dieses Productes beruht übrigens eine recht empfindliche Methode zum

Nachweis von Acetaldehyd. Einige Tropfen zehntelnormaler Sublimatlösung werden mit Kalilauge versetzt, bis das Gemisch

eben stark alkalisch reagirt. Alsdann werden 2—3 ccm der aldehydhaltigen, bezw. auf Aldehyd zu prüfenden Flüssigkeit hinzugesetzt und die Mischung kurze Zeit erhitzt. Ist Aldehyd in nicht ganz minimalen Mengen vorhanden (bis zu 1 Theil in 2000 Theilen Wasser), so wird das ursprüngliche Quecksilberoxyd ganz weiss; bei weniger Aldehyd bleibt die Färbung gelblich; doch kann man alsdann schon beim Vergleich mit einer gleichbehandelten, aldehydfreien Mischung den Aldehyd durch die lichtere Farbe der quecksilberhaltigen Suspension erkennen; schärfer gelingt dies durch Schütteln derselben mit verdünnter Essigsäure, wodurch das Quecksilberoxyd gelöst wird und der Trimercuridiacetaldehyd als rein weisses Pulver zurückbleibt. Man kann auf diese Weise noch 1 Theil Acetaldehyd in mehr als 6000 Theilen Wasser nachweisen.

---

466. S. M. Auld und A. Hantzsch: Ueber die angebliche Isomerie von Tetramethylammoniumjodid-Mercuricyanid.

(Eingegangen am 19. Juli 1905.)

Nach den Angaben von Claus und Merck[1]) sollen zwei isomere Doppelsalze aus Mercuricyanid und Tetramethylammoniumjodid, $N(CH_3)_4J.Hg(CN)_2$, entstehen, nämlich ein gelbes und ein farbloses Salz, die sich angeblich auch chemisch dadurch unterscheiden, dass nur aus dem gelben stabilen Salz durch verdünnte Salpetersäure Jodquecksilber gebildet werde.

Um die Natur dieser eigenartigen Isomerie zu ergründen, haben wir die Versuche der genannten Autoren zunächst wiederholt. Nach ihren Angaben soll aus der Lösung zuerst das farblose Salz und alsdann aus der rasch filtrirten Mutterlauge das gelbe Salz auskrystallisiren.

Diese Behauptung steht bereits in gewissem Widerspruch zu der Angabe, dass das farblose Salz relativ leicht, das gelbe aber nur in kochendem Wasser merklich löslich sein soll. Bei der Wiederholung ihrer Versuche wurde aber stets ausschliesslich das farblose Doppelsalz erhalten; ein gelbes Salz konnte durch Stehenlassen oder Kochen der Niederschläge, auch unter vielfach abgeänderten (hier nicht näher beschriebenen) Versuchsbedingungen niemals gewonnen werden, auch nicht durch Erhitzen der berechneten Mengen Quecksilbercyanid und Tetramethylammoniumjodid bis schliesslich auf 200°, wobei schon Quecksilber und Trimethylamin als Zersetzungsproducte auftraten. Auch das farblose Salz giebt, was nach Claus und Merck nur für

---

[1]) Diese Berichte 16, 2737 [1883].

das gelbe Salz gelten soll, mit verdünnter Salpetersäure Jodquecksilber. Hierbei bildet sich allerdings als Zwischenproduct eine gelbe Substanz, die aber bald Mercurijodid abspaltet.

Ueberhaupt entstehen aus dem farblosen Salz beim Ansäuern zuerst gelbe Niederschläge; sie sind aber von sehr complicirter Zusammensetzung, also dem farblosen Salz nicht isomer; sie dürften jedoch vielleicht Claus und Merck zu der irrigen Annahme verleitet haben, dass ein gelbes isomeres Salz $N(CH_3)_4J.Hg(CN)_2$ existirt.

Einheitliche gelbe Salze erhält man folgendermaassen: Man setzt Tetramethylammoniumjodidlösung zu einer Lösung von Quecksilbercyanid in verdünnter Essigsäure; beim Kochen mit Wasser scheiden sich unter Blausäureentwickelung zwei gelbe Salze ab. Das eine ist tief gelb und in Wasser fast garnicht löslich, krystallisirt aber aus Aceton in grossen Säulen, die bei 187—188° schmelzen. Das andere Salz ist heller, in Wasser etwas löslich und scheidet sich daraus in schwach gelben, kleinen Krystallen aus, die bei 246° schmelzen und leicht Quecksilberjodid abspalten. Die Salze entsprechen den complicirten Formeln:

$$2\,N(CH_3)_4J.3\,HgJ_2.HgJ(OH) \text{ und } 2\,N(CH_3)_4J.HgJ_2.HgJ(OH).$$

Analysen des in Wasser unlöslichen Salzes.

	Gefunden 1.	2.	3.	4.
J	54.60	54.04	54.30	54.58
Hg	—	37.51	37.90	—
C	4.30	—	—	—
H	1.05	—	—	—
N	1.50	1.39	—	—

	Berechnet für $C_8H_{25}N_2J_9Hg_4O$	Mittelwerthe aus den Analysen
J	54.22	54.38
Hg	37.95	37.76
C	4.55	4.30
H	1.18	1.05
N	1.33	1.45

Analysen des in Wasser etwas löslichen Salzes.

0.1015 g Sbst.: 0.0990 g AgJ, 0.0385 g HgS. — 0.3021 g Sbst.: 0.2595 g AgJ, 0.1155 g HgS.

$C_8H_{25}N_2J_5Hg_3O$. Ber. J 52.89, Hg 33.33,
Gef. » 52.71, 52.79, » 32.94, 32.90.

Die Versuche wurden nicht fortgesetzt; es genügte der Nachweis, dass die Angabe von der Existenz zweier isomerer Tetramethylammoniumjodid-Mercuricyanide irrthümlich ist.

467. Arthur Rosenheim und Wilhelm Stadler: Die Thioäpfelsäure und ihre Salze.

[II. Mittheilung: Ueber die Complexsalze von Thiosäuren[1])].

(Eingegangen am 20. Juli 1905.)

Zahlreiche Versuche, die, wie am Schlusse der ersten Mittheilung angegeben ist, angestellt wurden, um eine Dithioweinsäure darzustellen, verliefen ergebnisslos. Es war erwartet worden, dass eine derartige Säure in hervorragendem Maasse befähigt sein würde, complexe Metallsalze zu bilden, da in ihr die ausgesprochene Neigung der Weinsäure zur Complexbildung durch die beiden Sulfhydrylgruppen noch verstärkt sein musste. Alle Versuche jedoch, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff und seinen Salzen auf Dibrombernsteinsäure, Acetylendicarbonsäure, Fumarsäure und ihre Derivate zu dieser Verbindung zu gelangen, waren fruchtlos. Aus Dibrombernsteinsäure z. B. wurde durch Einwirkung von Alkalisulfhydrat nur Fumarsäure erhalten, und es scheint, als ob überhaupt eine derartige Verbindung mit zwei benachbarten Sulfhydrylgruppen nicht beständig sein kann.

Während dieser Versuche beschrieb E. Biilmann[2]) ein ausserordentlich bequemes Darstellungsverfahren für die bisher kaum zugängliche Thioäpfelsäure, und es wurde deswegen zunächst die Neigung dieser Verbindung zur Bildung complexer Metallsalze studirt, in der Hoffnung, dass es eventuell gelingen würde, von hier aus zu der gesuchten Thioweinsäure doch noch zu gelangen.

Die Säure wurde nach den ausgezeichneten Angaben von Biilmann durch Einwirkung von Kaliumxanthogenat auf Brombernsteinsäure, Behandlung der erhaltenen Xanthogenbernsteinsäure mit alkoholischem Ammoniak und Zersetzen des Ammoniumsalzes der Thioäpfelsäure mit Salzsäure erhalten. Man erzielt so eine fast quantitative Ausbeute der schön krystallisirenden Säure. Sie schmolz bei 150° (uncorr.), statt, wie Biilmann angiebt, bei 148°, und ihre Analyse ergab die folgenden Werthe:

$$COOH.CH(SH).CH_2.COOH.$$

$C_4H_6O_4S$. Ber. C 32.00, H 4.00, S 21.33.
Gef. » 31.93, » 3.88, » 21.62.

Die Säure wurde aus Wasser umkrystallisirt, und mit Hülfe eines derartigen reinen Präparates wurde die molekulare Leitfähigkeit bei 25° bestimmt und daraus die Affinitätsconstante berechnet.

---

[1]) I. Mitth.: Zeitschr. für anorgan. Chem. 41, 231.

[2]) Inaug.-Dissert. Kopenhagen 1904. Ann. d. Chem. 339, 351.

In der folgenden Tabelle sind unter v die molekularen Verdünnungen, unter k die specifische Leitfähigkeit, unter μ die molekulare Leitfähigkeit, unter $\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ der Dissociationsgrad, unter K die hieraus berechnete Affinitätsconstante nach Ostwald angeführt.

v	k	μ	α	K	
32	$0.143 . 10^{-2}$	46.0	0.1211	0.0522	Mittel: 0.0523.
64	$0.988 . 10^{-3}$	63.2	0.1663	0.0518	
128	0.673 »	87.8	0.2310	0.0541	
256	0.454 »	116.4	0.3063	0.0528	
512	0.294 »	150.4	0.3958	0.0517	
1024	0.196 »	201.0	0.5289	0.0570	
2048	0.133 »	251.2			

Die hier gefundene Affinitätsconstante K = 0.0523 zeigt, dass die Säure wesentlich stärker ist als die Aepfelsäure, für welche Ostwald[1]) die Constante K = 0.0395 ermittelt hat. Es entspricht dies dem allgemeinen Verhalten der Thiosäuren, die, soweit ihre Affinitätsconstanten bekannt sind, immer wesentlich stärker sind als die zugehörigen Oxysäuren.

Um die Basicität der Säuren zu ermitteln, haben wir zunächst einige Titrationsversuche sowohl in alkoholischer, wie in wässriger Lösung unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator mit $^1/_{10}$-*n*. Natronlauge ausgeführt. Es zeigte sich hierbei, dass die Neutralisation stets eintrat, wenn zwei Moleküle Basis auf ein Molekül Säure verwendet waren, sodass zunächst jedenfalls nur die Carboxylwasserstoffatome reagiren. Nichtsdestoweniger tritt bei der Salzbildung, wie zu erwarten war, auch das Wasserstoffatom der Sulfhydrylgruppe in Reaction.

Weitere Titrationsversuche wurden mit Jodlösung in bicarbonatalkalischer Lösung angestellt. Es war erwartet worden, dass ähnlich wie bei der Thioglykolsäure[2]) aus zwei Molekülen der Säure unter Verbrauch von zwei Atomen Jod durch Fortoxydation der Sulfhydrylwasserstoffatome sich eine Dithiodiäpfelsäure bilden würde. Die Reaction verlief aber hier wesentlich complicirter, indem auf je ein Molekül Thioäpfelsäure ca. fünf Aequivalente Jod verbraucht wurden, woraus man auf eine weitere Oxydation bis etwa zu einer Sulfinsäure schliessen kann. Ebenso führt die Oxydation mit Kaliumpermanganat weiter als bis zu einer Dithiodiäpfelsäure.

Die Ester der Thioäpfelsäure erhält man in üblicher Weise durch Sättigen der alkoholischen Säurelösung mit gasförmiger Salz-

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 3, 369.
[2]) Vergl. Zeitschr. für anorgan. Chem. 41, 235.

säure. Der Aethylester ist eine ölige, bei ca. 246° unter theilweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit von fadem Geruche.

$$COOC_2H_5 . CH(SH) . CH_2 . COOC_2H_5.$$

$C_8H_{14}O_4S$. Ber. S 15.55. Gef. S 15.64, 15.78.

Der Benzylester siedet zwischen 250—280° unter Zersetzung.

Salze der Thioäpfelsäure.

Von den Alkalisalzen der Thioäpfelsäure zeichnen sich nur die primären durch Krystallisationsfähigkeit aus, während die secundären nicht krystallisirende Syrupe geben und die tertiären in wässriger Lösung hydrolytisch zerfallen.

Das primäre Natriumthiomalat erhält man durch Eindampfen einer wässrigen Lösung von einem Mol.-Gew. Thioäpfelsäure nach Zusatz von einem Aequivalent Natronhydrat. Es krystallisirt in wohlausgebildeten, zu Warzen vereinigten Nadeln.

$NaC_4H_5O_4S + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. Na 12.73, C 26.52, H 2.76.
Gef. » 12.94, » 26.93, » 2.98.

Das primäre Ammoniumsalz krystallisirt aus concentrirter wässriger Lösung in weissen, leicht löslichen Blättchen.

$C_4H_5O_4S(NH_4)$. Ber. NH_4 10.78. Gef. NH_4 11.06.

Die secundären Alkalisalze waren, wie schon erwähnt, nicht zur Krystallisation zu bringen. Die unter Zusatz von Phenolphtaleïn neutralisirte Thioäpfelsäure ergab Syrupe, die zu glasigen Massen erstarrten.

Wurde eine Lösung von Thioäpfelsäure in der Hitze mit Baryumcarbonat versetzt, so lange noch Kohlensäureentwickelung stattfand, so krystallisirten aus dem Filtrat kleine weisse Krystallnadeln des secundären Baryumsalzes aus.

$C_4H_4O_4SBa + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. Ba 46.62. Gef. Ba 46.49.

Auf analoge Weise erhält man sehr leicht das secundäre Zinksalz, das sich durch ausserordentliche Löslichkeitsabnahme bei steigender Temperatur auszeichnet. Erhitzt man die wässrige Lösung, so fällt es als flockiger Niederschlag aus, um sich bei Abkühlung alsbald wieder klar zu lösen. In gut krystallisirter Form konnte dieses Salz ebenso wenig erhalten werden, wie die übrigen Metallsalze der Säure.

Tertiäre Alkalithiomalate erhält man als amorphe flockige Niederschläge, wenn die alkoholische Lösung der Säure mit alkoholischen Laugen versetzt wird. Das Natriumsalz wurde abfiltrirt, mit Aether nachgewaschen und lufttrocken analysirt.

Die erhaltenen Werthe stimmten auf die Formel:

$Na_3C_4H_3O_4S + 2\frac{1}{2}H_2O$. Ber. Na 26.39, S 12.21.
Gef. » 26.76, 26.86, » 11.95.

Versuche, Salze complexer Metallthioäpfelsäuren darzustellen, analog wie sie früher bei der Thioglykolsäure erhalten waren, verliefen insofern erbegnisslos, als es bisher nicht gelang, hier gut charakterisirte Verbindungen zu isoliren, da die geringe Krystallisations-

fähigkeit dieser Verbindungen stets nur die Bildung syrupöser Lösungen oder amorpher, nicht zu reinigender Niederschläge veranlasste. Dagegen zeigten die Farben der Lösungen und ebenso das qualitative Verhalten der Metalle in denselben, dass unzweifelhaft ebenso wie bei der Thioglykolsäure, die Metalle complex gebunden waren. So erhielt man z. B. bei der Auflösung von Kobaltcarbonat in dem secundären thioäpfelsauren Natrium eine tief braunrothe Flüssigkeit und bei der Auflösung von Wismuthcarbonat eine tief gelbe Lösung, die sich genau ebenso wie die entsprechenden Lösungen complexer Metallthioglykolsäuren verhielten. Die Thatsache, dass die secundären Alkalisalze mit den Metallcarbonaten reagiren, spricht schon allein dafür, dass hier ebenso wie bei der Thioglykolsäure die Metallatome den Sulfhydrylwasserstoff ersetzen. Die eingedampften Lösungen zersetzten sich jedoch oder lieferten amorphe, sehr hygroskopische Massen.

Etwas eingehender untersucht wurde nur das Zinksalz. Eine wässrige Lösung von secundärem Kaliumthiomalat nahm bei Zusatz von Zinkcarbonat in der Siedehitze reichliche Mengen Zink auf. Die filtrirte Lösung gab eingedampft eine amorphe, sehr hygroskopische Masse. Diese, mit Wasser aufgenommen, liess bei Zusatz von Chlorbaryum einen weissen flockigen Niederschlag ausfallen, der, wie die Analyse zeigte, das Baryumsalz einer complexen Zinkthioäpfelsäure darstellte, ein Beweis dafür, dass das Zink thatsächlich in den Lösungen der Thiomalate complex gebunden ist. Die Analyse der Substanz führte zu der etwas complicirten Formel:

$$Ba_3Zn_2(OH)(C_4H_3O_4S)_3 + 5H_2O.$$

Ber.	Ba 37.80,	Zn 12.01,	S 8.80,	C 13.20,	H 1.83.
Gef.	» 38.11, 37.92, 37.60,	» 12.06, 12.03,	» 9.17,	» 13.41,	» 2.06.

Diese Formel erinnert ausserordentlich an die Zusammensetzung des früher beschriebenen Baryumsalzes der Zinkthioglykolsäure[1]) $BaZn_2(C_2H_2O_2S)_3 + 3H_2O$.

Diese Beobachtungen beweisen, dass die Thioäpfelsäure mit Metallen unzweifelhaft starke Complexe bildet, eine Thatsache, die um so mehr für die complexbildende Natur der Sulfhydrylgruppe spricht, als von der Aepfelsäure selbst zum Unterschied von der Weinsäure wenige Complexsalze bekannt sind.

Berlin N., Wissenschaftl. Chem. Laboratorium.

---

[1]) Zeitschr. für anorgan. Chem. **41**, 237.

468. Iwan Shukoff: Beitrag zur Kenntniss der metallorganischen Verbindungen.

[Aus dem Breslauer chemischen Universitätslaboratorium.)
(Eingegangen am 20. Juli 1905.)

Die vorliegende Untersuchung wurde unternommen, um die Salze der metallorganischen Verbindungen vom physikalisch-chemischen Standpunkte näher kennen zu lernen. Von diesen Salzen giebt es eine verhältnissmässig geringe Anzahl, die in Wasser löslich sind. Es war aber wichtig, die wässrigen Lösungen zu untersuchen, da man aus dem Vergleich mit dem Verhalten der anorganischen Salze sichere Schlüsse ziehen konnte. Unter anderen gehört zu diesen Salzen das von Pfeiffer und Lehnardt[1]) dargestellte Monomethylzinnbromid, $CH_3.SnBr_3$. Das Salz wurde nach ihren Angaben dargestellt und zwei Mal umkrystallisirt.

Die Analyse ergab 63.7 statt 64.2 pCt. Sn und 31.3 statt 31.8 pCt. Br.

Der Schmp. 53° stimmte vollständig mit dem angegebenen überein. Die Leitfähigkeitsmessungen von $CH_3.SnBr_3$ zeigen, dass es sehr weit hydrolytisch gespalten ist, was man auch aus der stark sauren Reaction der Lösungen entnehmen kann. Durch Leitfähigkeitsmessungen hat schon Bredig die Schwäche der Base $(CH_3)_3Sn.OH$ nachgewiesen[2]).

Leitfähigkeit von $CH_3.SnBr_3$.

(μ = molare, λ = Aequivalent-Leitfähigkeit.)

v	=	10	20	40	80	160	320	640
μ	=	700	756	795	817	843	856	866
λ	=	233	252	265	272	281	285	289

Von den Versuchen zur Ermittelung, ob $CH_3.SnBr_3$ eine Spaltung unter Bildung von Zinn-Ionen erleidet, wie sie später beim Tl-Salze beschrieben werden, wurde abgesehen, da die Potentialmessungen sehr schwankende Resultate gaben.

Weitere Versuche wurden mit Diäthylthalliumchlorid, $Tl(C_2H_5)_2Cl$, angestellt. Es wurde mittels der Grignard'schen Reaction nach den Angaben von Meyer und Bertheim[3]) dargestellt und zweimal umkrystallisirt.

Die Analyse ergab 68.4 statt 68.5 pCt. Tl und 11.86 statt 11.9 pCt. Cl.

Nach der Leitfähigkeit erwies sich $Tl(C_2H_5)_2Cl$ als ein starker Elektrolyt, der jedoch in hohen Verdünnungen erheblich hydrolysirt ist:

---

[1]) Diese Berichte 36, I, 1054 [1903].

[2]) Zeitschr. für phys. Chem. 13, 303.

[3]) Diese Berichte 37, 2051 [1904].

Leitfähigkeit von $Tl(C_2H_5)_2Cl$.

v =	20	40	80	160	320	640	1280	2560.
μ =	84	93.5	100.4	105.9	111.9	120.3	131.3	149.

Die Messungen wurden bei 25° in einem Cantor'schen Gefässe[1]) ausgeführt.

Bei der Elektrolyse einer Lösung von $Tl(C_2H_5)_2Cl$ zwischen zwei Platinelektroden schied sich an der Kathode metallisches Thallium in Krystallen und ein Gas ab. Es war danach anzunehmen, dass Thallium-Ionen neben dem metallorganischen Kation vorhanden sind und sich aus ihnen durch Dissociation nachbilden. Es entstand die Frage, ob man nicht mittels Potentialmessungen einer Tl-Elektrode die Tl-Ionen ihrer Concentration nach messen könnte. Die Messungen wurden mit einer in ein Glasrohr eingeschmolzenen Platinspitze, welche elektrolytisch mit Tl-Amalgam bedeckt war, nach der Compensationsmethode ausgeführt. Die Temperatur war 25°. Sie gaben folgende, sehr constante Resultate:

0.05-*n*. $Tl(C_2H_5)_2Cl$. — Normal-Elektrode 0.750 V.
0.05-*n*. $Tl(C_2H_5)_2Cl$. — 0.005-*n*. $Tl(C_2H_5)_2Cl$ 0.029 V.
0.005-*n*. $Tl(C_2H_5)_2Cl$. — 0.0005-*n*. $Tl(C_2H_5)_2Cl$ 0.001 V.
0.05-*n*. $Tl(C_2H_5)_2Cl$. — 0.0005 *n*. $Tl(C_2H_5)_2Cl$ 0.030 V.

Zwar entsprach der Einfluss der Verdünnung nicht der Nernst-schen Formel, d. h. die gegen einander geschalteten, im Verhältniss 1:10 verdünnten Lösungen zeigten nicht die Differenz 0.059 V, aber das scheint eine noch nicht aufgeklärte Eigenthümlichkeit der Tl-Salze überhaupt zu sein, wie aus Versuchen von J. F. Spencer (erscheint demnächst in der Zeitschr. für anorg. Chem.) hervorgeht[2]).

Hierauf wurden Messungen der $Tl(C_2H_5)_2Cl$-Lösung gegen eine bei 25° gesättigte Lösung von TlCl vorgenommen.

Die Löslichkeit von TlCl bei 25° ist 0.0161-*n*. Die äquivalente Lösung von $Tl(C_2H_5)_2Cl$ zeigte gegen die Lösung von TlCl eine Potentialdifferenz von 0.042 V. Der +-Strom ging zur TlCl-Lösung.

0.0161-*n*. $Tl(C_2H_5)_2Cl$. — 0.0161-*n*. TlCl 0.042 V.
0.0161-*n*. $Tl(C_2H_5)_2Cl$. — Normal-Elektrode 0.769 V.
0.0161-*n*. TlCl. — Normal-Elektrode 0.727 V.

---

[1]) Zeitschr. für Elektrochem. 9, 922 [1903].

[2]) Dass diese anomalen Resultate nicht auf eine Auflösung der Tl-Elektrode und Bildung einer concentrirten Tl-Ionen-Schicht zurückzuführen sind, zeigt sich aus der Uebereinstimmung dieser Resultate mit den Messungen, die mit einem Elektrodengefässe, wie es von H. Schäfer, Inaug.-Diss., Breslau 1905, Zeitschr. für anorg. Chem. 45 [1905], gebraucht wurde, ausgeführt wurden, wo die Elektrode während der Messung fortwährend von einer frischen Lösung umspült wurde.

Aus diesen Versuchen würde sich die Tl-Ionen-Concentration

für 0.0161-*n*. TlCl zu $10^{-2.07}$,

für 0.0161-*n*. $Tl(C_2H_5)_2Cl$ zu $10^{-2.78}$

berechnen, falls wir die Nernst'sche Formel für das System Tl-Meth.-Tl-Salzlösung als zutreffend ansehen, dessen man jedoch, wie aus den vorigen Versuchen ersichtlich wird, nicht sicher ist. Aus den Potentialmessungen darf also nur qualitativ geschlossen werden, dass das einwerthige Tl-Alkyl-Kation wie ein Complex-Ion wirkt, das zu etwa $10^{-2.5}$, d. h. etwa $^1/_{300}$ seiner Concentration, Tl-Ionen abdissociirt. Vorausgesetzt ist hierbei natürlich, dass das Potential einer Tl-Metall-Elektrode nur durch die Concentration von $Tl^{\cdot}$-Ionen bestimmt wird. In diesem Sinne ist es jedenfalls bemerkenswerth, dass die Ionen der Tl-Alkylverbindung definirte Potentiale auszubilden vermögen.

Von Interesse war nun die Frage, welches das andere Dissociationsproduct des $Tl(C_2H_5)_2^{\cdot}$-Ions ist, d. h. ob ein definirtes Gleichgewicht, etwa im Sinne von

$$Tl(C_2H_5)_2^{\cdot} \rightleftharpoons Tl^{\cdot} + C_4H_{10}$$

besteht. Um dies zu untersuchen, habe ich eine $Tl(C_2H_5)_2Cl$-Lösung elektrolysirt und das an der Kathode sich abscheidende Gas über Wasser gesammelt. Die qualitative Prüfung zeigte, dass es mit leuchtender Flamme brannte und aus einem Gemisch bestand, in welchem durch Absorption mit Bromwasser ca. 15 pCt. ungesättigter Kohlenwasserstoffe nachweisbar waren. Wegen der kleinen Mengen, die ich zur Verfügung hatte, ist es mir nicht gelungen, eine vollständige Analyse von diesem Gase durchzuführen.

Diese wenigen Resultate theile ich vorläufig mit, da ich an weiteren Untersuchungen auf einige Zeit verhindert bin, hoffe aber, bei nächster Gelegenheit auf die Frage der Dissociation metallorganischer Ionen zurückkommen zu können.

Hrn. Prof. R. Abegg, der mir bei Ausführung dieser Arbeit stets seinen Rath und seine Hülfe gewährte, möchte ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

469. Wilhelm Steinkopf: Ueber die Darstellung von Monobrom- und Dibrom-Acetonitril.

[Aus dem chemischen Institut der techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 22. Juli 1905.)

Monobrom-acetonitril.

Monobromacetonitril ist bisher nur von Henry[1]) beschrieben worden, der es aus Jodacetonitril und Bromwasser hergestellt hat. Ich versuchte, es auf einem näheren Wege zu gewinnen, und zwar zuerst aus Chloracetonitril mit Hülfe von Bromkalium. Aber selbst nach 4-maligem, stundenlangem Kochen mit einem grossen Ueberschuss von Bromkalium in Methylalkohol erhielt ich ein Product, das statt 66.67 pCt. Brom nur 65.4 pCt. besass, also noch nicht rein war.

Ich versuchte daher, vom Bromacetamid durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid zum reinen Nitril zu gelangen. Von den bekannten Methoden[2]) zur Darstellung von Bromacetamid ist die ausbeutereichste (ich erhielt 51 pCt. der Theorie) die Einwirkung von trocknem Ammoniak bei — 10° auf in Benzol gelöstes Bromacetylbromid. Trotzdem ist vielleicht die Methode von Papendieck[3]), das Amid aus dem Ester darzustellen, vorzuziehen, weil der Ester käuflich zu haben ist, obwohl ich dabei nur bis zu 32 pCt. Ausbeute erhielt. Es ist gut, nicht, wie Papendieck angiebt, mit 10-procentigem, sondern mit 20-procentigem Ammoniak in Eis-Kochsalz-Kältemischung zu arbeiten.

Zur Darstellung des Nitrils wurden 10 g trocknes Amid mit 8 g Phosphorsäureanhydrid innig gemischt und im luftverdünnten Raume trocken destillirt. Das übergehende, gelbe Oel wurde über wenig Phosphorsäureanhydrid rectificirt und lieferte ein schwach gelbliches, stechend riechendes, die Augen zu Thränen reizendes Destillat vom Sdp. 60—62° bei 24 mm Druck.

0.1740 g Sbst.: 0.1275 g CO_2, 0.0310 g H_2O. — 0.1065 g Sbst.: 11.2 ccm N (30°, 758 mm). — 0.1025 g Sbst.: 0.1599 g AgBr.

C_2H_2NBr.	Ber.	C 20.00,	H 1.67,	N 11.66,	Br 66.67.
	Gef.	» 19.98,	» 1.97,	» 11.38,	» 66.39.

Das Product ist also reines Monobromacetonitril.

[1]) Henry, Bull. soc. chim. 47, 400 [1887].

[2]) Kessel, diese Berichte 11, 2116 [1878]. Papendieck, diese Berichte 25, 1160 [1892]. Bischoff, diese Berichte 30, 2311 [1897].

[3]) Papendieck, loc. cit.

Dibrom-acetonitril.

Nach der Vorschrift J. van't Hoff's[1]) soll dieser Körper bei der Einwirkung von Brom auf Cyanessigsäure entstehen. Er beschreibt ihn als eine bei 142° schmelzende Verbindung. Ich habe Brom auf Cyanessigsäure bei tieferer und höherer Temperatur, in wässriger und in ätherischer Lösung einwirken lassen, dabei aber niemals den von van't Hoff beobachteten Geruch nach Bromoform wahrgenommen und auch nicht einen Körper vom Schmp. 142°, sondern ein Product erhalten, das, in Aether gelöst und mit Ligroïn fractionirt gefällt, sich in zwei Körper trennen liess, von denen der eine, seiner Menge nach gering und daher nicht weiter untersucht, bei 86°, der andere bei 151—153° schmolz und der Analyse nach das längst bekannte Dibromacetamid war.

0.1228 g Sbst.: 0.0496 g CO_2, 0.0176 g H_2O. — 0.9868 g Sbst.: 55.7 ccm N (25°, 761 mm). — 0.1470 g Sbst.: 0.2540 g AgBr.

$C_2H_3ONBr_2$. Ber. C 11.06, H 1.38, N 6.45, Br 73.73.
Gef. » 11.02, » 1.59, » 6.31, » 73.53.

Zur Darstellung dieses Amids, aus dem ich das Nitril gewinnen wollte, wählte ich später die Methode von Demole[2]), welche vom Dibromacetylbromid ausgeht, das man sehr leicht durch Einwirkung von Sauerstoff auf Tribromäthylen erhalten kann. Dibromacetylbromid wird zweckmässig in wenig Wasser suspendirt und dann unter guter Kühlung soviel 25-procentiges Ammoniak gefügt, dass das ganze Oel zu einer festen Masse wird. Es wird dann so oft mit Aether extrahirt, bis dieser keinen festen Körper mehr aufnimmt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Amid in einer Ausbeute bis zu 63 pCt. Einmal umkrystallisirt, zeigt es den Schmp. 155—156°.

0.1124 g Sbst.: 0.1938 g AgBr.

$C_2H_3ONBr_2$. Ber. Br 73.73. Gef. Br 73.38.

20 g des Rohproductes wurden in zwei Portionen mit je 10 g Phosphorsäureanhydrid im luftverdünnten Raume trocken destillirt. Es wurden 11.5 g eines gelben Oeles erhalten, das unter Zusatz von etwas Phosphorsäureanhydrid der Rectification im Vacuum unterworfen wurde. Die Hauptmenge siedete hierbei von 67—69° bei 24 mm Druck (Ausbeute 4.55 g) und stellte ein gelbliches, stechend riechendes und die Augen zu Thränen reizendes Oel dar.

0.2412 g Sbst: 0.1037 g CO_2, 0.0163 g H_2O. — 0.2504 g Sbst.: 15.6 ccm N (27°, 760 mm). — 0.2408 g Sbst.: 0.4565 g AgBr.

C_2HNBr_2. Ber. C 12.06, H 0.63, N 7.03, Br 80.39.
Gef. » 11.72, » 0.75, » 6.88, » 80.69.

---

[1]) J. van't Hoff, diese Berichte 7, 1382, 1571 [1874].
[2]) Demole, diese Berichte 11, 318 [1878].

Das Oel ist hiernach zweifellos Dibromacetonitril, und der von J. van't Hoff hierfür gehaltene Körper vom Schmp. 142° dürfte wohl nichts anderes als unreines Dibromacetamid (Schmp. 155—156°) gewesen sein. Ein Schmelzpunkt von 142° für Dibromacetonitril ist schon aus Analogiegründen so gut wie ausgeschlossen.

Hrn. Karl Warth, der mich bei einem Theil der Arbeit unterstützt hat, sage ich dafür besten Dank.

---

470. L. Spiegel: Bildung höherer Eiweisskörper aus Peptonen[1]).

(Eingegangen am 24. Juli 1905.)

Der Aufbau von Polypeptiden aus Aminosäuren durch E. Fischer scheint den Weg zur Synthese echter Peptone, dieser letzten noch eiweissartigen Spaltproducte der höheren Eiweisskörper, zu weisen. Erfüllt sich diese Erwartung, dann bedarf es nur noch der Auffindung eines einfachen, durchsichtigen, chemischen Processes, der vom Pepton zum eigentlichen Eiweiss führt, um die Lösung eines so heiss umrungenen Problems, wie es die Synthese der Eiweisskörper bietet, zu vollenden. Einen solchen Process glaube ich gefunden zu haben.

Nehmen wir die Peptone als Bausteine der Molekeln höherer Eiweisskörper an, so können wir uns ihre Verkettung durch Stickstoff-, Sauerstoff- oder Kohlenstoff-Atome vermittelt denken. Liegt eine Sauerstoffverkettung vor, dann sollte sie durch Condensation von Peptonmolekeln unter Wasserabspaltung realisirbar sein. Dementsprechend beruhen die ältesten Versuche auf der Anwendung wasserentziehender Mittel. Im Jahre 1878 gelangten etwa gleichzeitig Henninger[2]) und Hofmeister[3]) zu albuminatähnlichen Eiweisskörpern aus gewöhnlichem, wesentlich aus Albumosen bestehendem Pepton, indem Henninger Essigsäureanhydrid bei 80° einwirken liess, Hofmeister lediglich höhere Temperatur, 140° während längerer Zeit oder 160—170° während kürzerer, als Anhydrisirungsmittel benutzte. Ist dieses Ergebniss an sich interessant, so ist doch zu beachten, dass die angewendeten, sehr energischen Mittel von den beim natürlichen Aufbau der Eiweisskörper zur Verfügung stehenden sehr weit abweichen und daher dem Biologen wenig Befriedigung gewähren. Dies

---

[1]) Eine vorläufige Mittheilung wurde der Abtheilung Chemie der Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte 1904 gemacht.

[2]) Henninger, Compt. rend. 86, 1464.

[3]) Hofmeister, Zeitschr. für physiol. Chem. 2, 206.

gilt besonders von der Versuchsanordnung Hofmeister's. Was aber die Henninger'schen Producte anlangt, so hat Schroetter[1]) nachgewiesen, dass es sich garnicht um regenerirte Eiweisskörper, sondern lediglich um Acetylverbindungen der Albumosen handelte.

Umsomehr bewegen sich die folgenden Untersuchungen auf biologischem Gebiete. Danilewski und Okuneff hatten angegeben, dass sich aus Eiweissverdauungsproducten durch Labferment eine anhydride Eiweissform regeneriren lasse. Diese Angabe wurde von W. Sawjalow in seiner Inaugural-Dissertation[2]) 1899 bestätigt. Die neuen Producte, für welche er den Namen »Plasteïne« vorschlägt, entstehen nach seinen Angaben in Form flockiger Niederschläge, unter günstigen Umständen in so reichlicher Menge, dass das Ganze zu einer festen Gallerte erstarrt. Sie sind in reinem Wasser nicht, wohl aber nach Zusatz geringer Mengen Alkali löslich und aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure wieder fällbar. Auf Grund des Verhaltens gegen Neutralsalze werden sie für Globuline angesprochen.

Diese Erklärung des Vorganges ist indessen noch umstritten. Lawrow und Salaskin[3]) wollen die Niederschläge noch als Verbindungen von Albumosencharakter aufgefasst sehen, und Sacharow[4]) hält sie sogar für Producte weiterer Spaltung (zu wahrem Pepton), die nur aus Mangel an geeignetem Lösungsmittel ausfallen. Eine specifische Wirkung des Labfermentes scheint bei ihrer Entstehung nicht im Spiele zu sein, denn nach Untersuchungen von Nürnberg[5]) kann die Coagulation von Albumosenlösungen durch die verschiedensten Organextracte bewirkt werden. Jedenfalls lassen diese biologisch sehr interessanten Versuche die Forderung nach einem chemisch durchsichtigen Vorgange unerfüllt.

Meine eigenen Versuche gingen von der Auffassung aus, dass die Condensation der Peptonmolekeln vielleicht durch Kohlenstoffbindung erfolge. Eine solche Auffassung muss entschieden als zulässig erscheinen, denn die herrschende, dass eine Sauerstoffbindung vorliege und dass demgemäss die Bildung der Peptone ein lediglich hydrolytischer Process sei, ist, wie Schroetter (l. c.) mit Recht hervorhebt, unbewiesen. Eine solche Kohlenstoffbindung lässt sich in zahlreichen Fällen durch Einwirkung von Formaldehyd erzielen, eines Reagens, das nach v. Baeyer, Loew und E. Fischer bei den Synthesen im

---

[1]) Schroetter, Monatsh. für Chem. 17, 199 [1896].

[2]) Jurjew 1899, Maly's Jahresberichte für Thierchem. 1899, 58.

[3]) Lawrow u. Salaskin, Zeitschr. für physiol. Chem. 36, 277 [1902].

[4]) N. A. Sacharow, Russki Wratsch 1902, 49; Biochem. Centralbl. 1, 233.

[5]) A. Nürnberg, Hofmeister's Beitr. 4, 12 [1903].

Organismus eine wichtige Rolle zu spielen scheint und daher eine Anlehnung an biologische Vorgänge ohne weiteres gestattet.

Die Reactionen des Formaldehyds sind so vielfach studirt worden, dass natürlich auch seine Einwirkung auf Eiweiss und eiweissartige Körper der Aufmerksamkeit nicht entgehen konnte. Dabei ist aber doch der interessanteste Theil seines Verhaltens übersehen worden.

Loew[1]) fand, dass sich Eiweiss und Pepton (Witte) zu Formaldehyd sehr verschieden verhalten. Je 2 g wurden in 20 ccm Wasser gelöst und zum Filtrat 1 g Formaldehyd (in Form von 10-proc. Lösung) gegeben. Das Pepton lieferte sofort einen starken flockigen Niederschlag, Eiweiss aber nur eine opalescirende Trübung, die sich auch nach mehreren Tagen nicht änderte. Ganz reines Pepton liefert keinen Niederschlag, es ist also wohl das Propepton, welches den durch relative Beständigkeit gegenüber Salzsäure und Kalilauge ausgezeichneten Niederschlag ergiebt.

Blum[2]) und Benedicenti[3]) haben später gezeigt, dass auch die Eiweisslösungen durch Zusatz von Formaldehyd insofern verändert werden, als sie die Hitze-Gerinnbarkeit verlieren. — Hieraus konnte man jedenfalls entnehmen, dass, wenn überhaupt aus Pepton durch Formaldehyd höhere Eiweisskörper erhalten werden sollen, ein grösserer Ueberschuss des Reagens thunlichst vermieden werden muss, um die Eiweisskörper an ihren gewöhnlichen Fällungsreactionen erkennen zu können.

Da Säuren die Spaltung des Eiweisses begünstigen, so schien es mir zunächst naheliegend, die Einwirkung des Formaldehyds in neutraler oder ammoniakalischer Lösung vor sich gehen zu lassen. In beiden Fällen war aber auch bei längerer Beobachtungsdauer keine Veränderung nachweisbar. Vielmehr zeigte es sich, dass eine geringe Ansäuerung mit Essigsäure die zu beschreibenden Vorgänge begünstigte. Es wurde daher so verfahren, dass 5-procentige Peptonlösungen mit Essigsäure schwach angesäuert und mit 0.1 Theil Formaldehyd (auf das Pepton berechnet) in etwa 40-procentiger Lösung versetzt wurden.

Zunächst wurden die wesentlich aus Albumosen bestehenden Handelspeptone verwendet, und zwar I. ein Pepton unbekannter Herkunft, II. Pepton Witte. Bei beiden entstanden durch den Formalinzusatz alsbald Trübungen, die sich zu flockigen Massen zusammenballten und später zu lederartigen Massen erhärteten. Diese Nieder-

[1]) O. Loew, Münch. chem. Gesellsch., Sitzg. 1. Mai 1888; Maly's Jahresberichte für Thierchem. 1888, 272.

[2]) F. Blum, Zeitschr. für physiolog. Chem. 22, 126 [1896].

[3]) Benedicenti, Arch. für Physiolog. 1897, 219.

schläge zeigten im allgemeinen die von Loew angegebenen Eigenschaften. Durch mässiges Erwärmen mit verdünnter Natronlauge erhält man aber eine theilweise Lösung, die, nach Filtration erhitzt, auf Zusatz von Essigsäure ein geringes, an der Glaswand haftendes Coagulat liefert.

In Folgendem ist die Zusammensetzung dieser Niederschläge angegeben, wobei der Niederschlag aus dem Pepton unbekannter Herkunft mit I, der aus Pepton Witte mit II bezeichnet ist:

I. 0.2572 g Sbst.: 0.4600 g CO_2, 0.1700 g H_2O. — 0.1723 g Sbst.: 25.1 ccm N (21°, 762 mm). — 0.2370 g Sbst.: 0.0223 g $BaSO_4$. — 0.4375 g Sbst.: 0.0001 g Asche.

II. 0.1998 g Sbst.: 0.3630 g CO_2, 0.15405 g H_2O. — 0.2106 g Sbst.: 0.3885 g CO_2, 0.1421 g H_2O. — 0.2606 g Sbst.: 31.7 ccm N (22°, 759 mm). — 0.2586 g Sbst.: 0.0209 g $BaSO_4$. — 0.3025 g Sbst.: 0.0005 g Asche.

I.	C 48.78,	H 7.39,	N 16.63,	S 1.29,	Asche 0.023.
II.	» 49.55, 50.31,	» 8.63, 7.55,	» 13.75,	» 1.11,	» 0.165.

Weit interessantere Resultate als die der Niederschläge ergab aber die Untersuchung der in Lösung verbliebenen Substanzen, eine Untersuchung, die Loew allem Anschein nach unterlassen hat. Die Filtrate von den Formaldehydniederschlägen wurden mit solchen der Ausgangsmaterialien, die ebenfalls mit Essigsäure schwach angesäuert waren, aber keinen Formalinzusatz erhalten hatten, verglichen. Dadurch wurde von vornherein der Einwand beseitigt, dass etwa der Mangel an zur Lösung erforderlichen Substanzen die Aenderung der Löslichkeitsverhältnisse vortäusche. Während nun die Controlllösungen bei Erhitzen und nachträglichem Zusatze von mehr Essigsäure auch in Gegenwart von etwa 1 pCt. Kochsalz völlig klar blieben, zeigten die mit Formaldehyd längere Zeit behandelten theilweise schon beim Erhitzen eine Trübung, die bei allen auf Zusatz von Essigsäure sehr stark wurde. Die Xanthoproteïnreaction fiel bei den Formalinlösungen rein gelb, bei den Controlllösungen gelbbraun aus. Spiegler's Reagens gab in jenen sofort, in den Controlllösungen erst nach einigem Stehen starke, flockige Niederschläge. Die Biuretreaction war sehr schön, mit alkalischer Bleilösung trat beim Kochen Schwärzung ein. Die Millon'sche Reaction war positiv, bei der Lösung aus dem Pepton unbekannter Herkunft aber nur schwach, vielleicht durch überschüssigen Formaldehyd behindert. (Die Niederschläge gaben die Reaction sehr schön.) Positiv waren ferner die Proben mit concentrirter Salpetersäure und Salzsäure, mit concentrirter Schwefelsäure + Rohrzucker und die Adamkiewicz'sche Reaction, wie auch die verschiedenen allgemeinen Fällungsreactionen der Eiweisskörper.

Es wurde ferner die fractionirte Aussalzung dieser Lösungen mit Ammoniumsulfat nach Pick[1]) vorgenommen. Dabei ergaben sich folgende interessante Resultate:

I. Pepton unbekannter Herkunft:

Mit Formalin

7.4 pCt. Sättigung: bleibende Trübung, vermehrt bis

16 $^{2}/_{3}$ pCt. Sättigung.

28.56 pCt. Sättigung ruft neuerdings Trübung hervor, die sich bei

47.37 pCt. Sättigung zu Flocken zusammenballt. Die Ausflockung ist bei

50 pCt. Sättigung vollständig.

Beim Verdunsten des Filtrats scheidet sich nur Ammoniumsulfat aus.

Controlle:

20 pCt. Sättigung: erste bleibende, sehr schwache Trübung.

23 pCt. Sättigung: Trübung wird deutlich.

33 $^{1}/_{3}$ pCt. Sättigung: Zusammenballung zu klebrigen Massen. Bis

50 pCt. Sättigung nur noch unwesentliche Vermehrung.

Beim Verdunsten des Filtrats scheidet sich neben den Ammoniumsulfatkrystallen eine bräunliche, klebrige Masse ab.

II. Pepton Witte:

Mit Formalin

15.25 pCt. Sättigung: bleibende, deutliche Trübung.

26.47 pCt. Sättigung: Flockenbildung; dann bei weiterem Zusatz nur geringe Nachtrübung bis

41.18 pCt. Sättigung, wo geringe Zusammenballung auftritt, bis

50 pCt. Sättigung fortschreitend.

Beim Verdunsten des Filtrats werden nur Ammoniumsulfatkrystalle ausgeschieden.

Controlle:

24.4 pCt. Sättigung: erste bleibende, sehr schwache Trübung.

42.86 pCt. Sättigung: Zusammenballung klebriger Massen,

50 pCt. Sättigung: Zusammenballung vermehrt.

Beim Verdunsten des Filtrats scheidet sich neben den Ammoniumsulfatkrystallen eine bräunliche, klebrige Masse ab.

Trotz der Abweichungen im Einzelnen lassen beide Versuchsreihen scharf erkennen, dass die bei 50 pCt. Sättigung noch löslichen, bei Ganzsättigung ausfallenden Albumosen, die secundären Albumosen Pick's, verschwunden sind zu Gunsten besonders leicht aussalzbarer Eiweisskörper, unter denen eine Gruppe sich in ihren Fällungsgrenzen den nach Fuld und Spiro[2]) bei 28—33 pCt. Sättigung ausfallenden Euglobulinen noch überlegen zeigt.

Man kann aus diesen Ergebnissen nur schliessen, dass unter dem Einflusse des Formaldehyds die Albumosen theils in wasserunlösliche, albuminatähnliche Substanzen, theils in globulinartige Eiweisskörper übergeführt werden. Ob an dieser Umwandelung auch das eigentliche

[1]) Pick, Zeitschr. für physiolog. Chem. 24, 267 [1898].

[2]) Fuld und Spiro, Zeitschr. für physiolog. Chem. 31, 140 [1900].

Pepton im Sinne Kühne's irgendwie betheiligt ist, musste durch besondere Versuche festgestellt werden.

Zu diesem Zwecke wurden Lösungen von Pepton Witte in Siedehitze mit Ammoniumsulfat nach einander bei neutraler, alkalischer und saurer Reaction gesättigt; das letzte Filtrat wurde nach genügender Concentration von der Hauptmenge des Ammoniumsulfats durch Entfernung des auskrystallisirten und bei vorsichtigem Zusatz von Alkohol ausgefallenen, von dem Reste durch Sieden mit Baryumcarbonat befreit und schliesslich mit Alkohol ausgefällt. So wurden Präparate gewonnen, deren wässrige Lösungen bei völliger Sättigung mit Ammoniumsulfat durchaus klar blieben.

Wässrige Lösungen solcher reiner Peptonpräparate wurden in gleicher Weise, wie oben für die Handelspeptone angegeben, mit Formaldehyd behandelt. Dabei trat nun ein auffälliger Unterschied, bedingt durch die Aussentemperatur[1]), hervor. Bei den ersten, während des Winters angesetzten Versuchen, blieb die Flüssigkeit dauernd klar, ganz entsprechend den Angaben von Loew. Während aber unmittelbar nach Zufügung des Formaldehyds Sättigung mit Ammoniumsulfat ebensowenig wie vorher eine Trübung bedingte, trat eine solche nach mehrtägigem Stehen des Gemisches ein, und nach längerer Zeit bedingte sogar eine Halbsättigung mit dem Salze eine Trübung, Ganzsättigung eine nicht unerhebliche Fällung. Diese wurde für sich wieder in Wasser gelöst und auf's neue der Formalinbehandlung unterzogen. Nach etwa zweimonatlicher Behandlung war dann auch beim Erhitzen der mit etwa 1 pCt. Kochsalz versetzten Lösung eine geringe, bei Zusatz von etwas mehr Essigsäure beständige Trübung zu erkennen.

Bei Sommertemperatur verläuft die durch diese Befunde angedeutete Condensation viel schneller und, wie es scheint, auch in etwas anderer Richtung. Schon kurze Zeit (etwa 5 Minuten) nach Zusatz des Formalins macht sich eine geringe Trübung bemerkbar, die allmählich zunimmt und sich schliesslich als zäher Niederschlag absetzt. Dieser Niederschlag löste sich leicht in verdünnter Natronlauge. Aus der so erhaltenen Lösung fällen Säuren schon in der Kälte einen weissen, flockigen Niederschlag. Die abgeschiedene Substanz verhält sich also wie ein Alkalialbuminat.

Die von dem Niederschlage abfiltrirte Lösung gab bei Halbsättigung mit Ammoniumsulfat eine beträchtliche Fällung, bei Ganzsättigung eine weitere.

---

[1]) Die vorher beschriebenen Versuche mit Handelspeptonen wurden im Juli 1904 angestellt.

Es sind also auch aus eigentlichem Pepton unter dem Einflusse des Formaldehyds bei winterlicher Zimmertemperatur langsam Körper von den Eigenschaften der primären und secundären Albumosen, anscheinend auch in Spuren albuminartige Substanz, bei Sommertemperatur rascher jene und Substanzen von Albuminattypus entstanden.

Ein Einwand könnte gegen diesen Schluss erhoben werden, nämlich, dass es sich nur um lockere Anlagerungsproducte des Formaldehyds an Pepton handle. In diesem Falle sollte der Formaldehyd auch sehr leicht wieder abgespalten werden. Ich habe, um dies zu prüfen, die alkalische Lösung der bei dem letztbeschriebenen Versuche erhaltenen Ausscheidung der Destillation unterworfen. Das Destillat besass einen eigenthümlichen, entfernt an Formaldehyd erinnernden Geruch und erzeugte in ammoniakalischer Silberlösung nach Erwärmen einen schwarzen, pulvrigen Niederschlag. Die zurückbleibende alkalische Flüssigkeit gab mit Säuren keine Fällung mehr. Indessen liess sich mittels alkalischer Resorcinlösung (nach Lebbin) [1]) im Destillat keine Spur Formaldehyd nachweisen, und die beobachteten Erscheinungen entsprechen durchaus nur denen, die man auch z. B. bei der Destillation einer alkalischen Lösung von Hühnereiweiss beobachten kann. Auch Erhitzen mit Säuren führte nicht zur Abspaltung von Formaldehyd aus dem ausgeschiedenen Condensationsproducte des Peptons.

Berlin, Chemische Abtheilung des Pharmakologischen Instituts.

---

471. Hugo Kauffmann und Ad. Grombach: Zur Kenntniss der Triphenylcarbinole.

(Eingegangen am 20. Juli 1905.)

Die Ueberführung des Triphenylcarbinols und seiner Derivate in die entsprechenden Methanverbindungen geschieht gewöhnlich mit Hülfe von Reductionsmitteln.

Wie wir gefunden haben, ist die Anwendung von Reductionsmitteln nicht immer unbedingt erforderlich. Das kürzlich von uns beschriebene 2.5-Dimethoxytriphenylcarbinol [2]) geht schon durch blosses Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure äusserst leicht in das 2.5-Dimethoxytriphenylmethan über. Ein analoges Verhalten ist bis jetzt nur beim Jodwasserstoff beobachtet worden und zwar von Gomberg [3]), der angiebt, dass bei der Umsetzung des Triphenylmethyljodids mit

---

[1]) Lebbin, Pharm. Ztg. 42, 18 [1897].
[2]) Diese Berichte 38, 800 [1905]. [3]) Diese Berichte 35, 1836 [1902].

Alkohol Triphenylmethan entsteht. Die Wirkung der Jodwasserstoffsäure ist in Anbetracht ihrer stark reducirenden Eigenschaften weiter nicht überraschend. Bei unseren Versuchen dagegen wirkt der Halogenwasserstoff gewissermaassen nur als Katalysator, in dessen Gegenwart das Carbinol den Alkohol zu Acetaldehyd oxydirt.

Den Ausgangspunkt zu diesen Untersuchungen bildete unser vergebliches Bemühen, das 2.5-Dimethoxytriphenylcarbinol in ein Fluorenderivat zu verwandeln. Das von Ullmann[1]) beschriebene Verfahren — Erhitzen des Carbinols mit Alkohol und Chlorzink — lieferte uns wider Erwarten die Methanverbindung, sodass sich uns die Vermuthung aufdrängte, dass das intermediär entstehende Chlorid den Alkohol zu oxydiren vermögen. Versuche mit fertigem Chlorid bestätigten diese Ueberlegung, und erst nachträglich stellte sich heraus, dass schon alkoholische Salzsäure die Umwandelung bewirken kann.

1. Versuche mit Chlorzink.

5 g Carbinol, 60 g Chlorzink und 30 g Alkohol wurden zusammen zum Sieden erhitzt. Unter intensiver Grünfärbung tritt nach kurzer Zeit Lösung ein. Schon nach wenigen Minuten verschwindet die Farbe wieder. Der Versuch muss nun rasch unterbrochen werden, da anderenfalls schwer zu entfernende Producte entstehen. Man giesst die Schmelze in schwach angesäuertes Wasser und krystallisirt die sich ausscheidende, feste Masse aus Alkohol um. Schon nach einmaligem Umkrystallisiren ist das so entstandene 2.5-Dimethoxytriphenylmethan, das in nahezu quantitativer Ausbeute sich bildet, völlig analysenrein. Es krystallisirt in weissen Nadeln, die bei 104° schmelzen.

0.1917 g Sbst.: 0.5833 g CO_2, 0.1158 g H_2O.

$C_{21}H_{20}O_2$. Ber. C 82.89, H 6.58[2]).

Gef. » 82.98, » 6.77.

Zu rascher Unterscheidung von Carbinol und »Methan« haben wir ausser dem Schmelzpunkt stets das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure zu Rathe gezogen. Während das Carbinol sich mit dieser Säure tief smaragdgrün färbt, giebt das Methan nur eine gelbe Färbung[3]). Schon die allergeringsten Spuren von Carbinol können auf diese Art in den Reactionsproducten mit grosser Leichtigkeit nachgewiesen werden.

Es ist rathsam, beim Verschmelzen des Carbinols mit Chlorzink die Menge des Alkohols nicht höher als oben angegeben zu bemessen, da sonst die Reaction garnicht oder nur langsam sich vollzieht. Er-

[1]) Diese Berichte 38, 2213 [1905].

[2]) Das Fluorenderivat erfordert: C 83.44, H 5.96.

[3]) Aehnlich wie Hydrochinondimethyläther, nur kräftiger.

hitzt man beim Schmelzen zu lange, so entstehen zwei neue Verbindungen. Die Eine davon hat einen charakteristischen, an Safrol erinnernden Geruch, ist flüssig und mit Wasserdampf leicht flüchtig; die Andere ist ein in Alkohol sehr schwer löslicher Körper, der bei 192° schmilzt. Beide Verbindungen entstehen wahrscheinlich durch Zersetzung des in der Schmelze sich bildenden 2.5-Dimethoxytriphenylmethans. Nähere Untersuchungen hierüber sind im Gange.

2. Versuche mit dem Chlorid.

In eine Lösung von 10 g Carbinol in 100 ccm getrocknetem Benzol, die mit entwässertem Glaubersalz versetzt ist, wird mehrere Stunden lang ein Strom trocknen Chlorwasserstoffs eingeleitet. Die Lösung, die sich nach einiger Zeit grün färbt, wird alsdann durch Destillation zunächst unter Luftdruck und später im Vacuum von Benzol befreit. Der Rückstand erstarrt in kurzer Zeit und liefert nach dem Umkrystallisiren aus getrocknetem Ligroïn weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 98°, die das gesuchte 2.5-Dimethoxytriphenylchlormethan darstellen.

0.2313 g Sbst.: 0.0964 g AgCl.

$C_{21}H_{19}O_2Cl$. Ber. Cl 10.48. Gef. Cl 10.31.

Das Umkrystallisiren aus Ligroïn ist, da der Körper in diesem Lösungsmittel nur schwer löslich ist und überdies sich ausserordentlich empfindlich gegen Feuchtigkeit erweist, sehr beschwerlich. Wir haben deshalb zur Umsetzung mit Alkohol nur das rohe, von Benzol befreite Chlorid benützt. Trägt man dieses in absoluten Alkohol ein, kocht einige Zeit auf und lässt wieder erkalten, so krystallisiren weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 104° aus, die aus 2.5-Dimethoxytriphenylmethan bestehen.

0.1999 g Sbst.: 0.6064 g CO_2, 0.1181 g H_2O.

$C_{21}H_{20}O_2$. Ber. C 82.89, H 6.58.
Gef. » 82.73, » 6.62.

Der Versuch zeigt augenscheinlich, dass das Chlorid durch Kochen mit Alkohol in das Methan übergeführt wird. Der erzeugte Acetaldehyd lässt sich leicht nachweisen. Destillirt man die alkoholische Lösung ab, so geht mit den ersten Antheilen die Hauptmenge des Aldehyds über, der ohne weiteres durch seinen Geruch und durch sein Verhalten gegen fuchsinschweflige Säure leicht erkannt wird.

3. Versuche mit alkoholischer Salzsäure.

Man überschichtet 5 g Carbinol mit 30 ccm Alkohol und leitet unter Erwärmen trocknen Chlorwasserstoff ein. Die Substanz löst sich allmählich unter schwacher Grünfärbung des Alkohols. Schon

nach kurzer Zeit verschwindet diese Färbung wieder, und die Reaction ist beendet. Destillirt man einen Theil des Alkohols behufs Entfernung der Hauptmenge der Salzsäure ab, so krystallisirt schon während des Erkaltens das 2.5-Dimethoxytriphenylmethan in schönen, weissen Nadeln in sehr guter Ausbeute aus. Schmp. 104°.

0.2591 g Sbst.: 0.7855 g CO_2, 0.1568 g H_2O.

$C_{21}H_{20}O_2$. Ber. C 82.89, H 6.58.

Gef. » 82.68, » 6.78.

In dem Destillat lässt sich nach dem Abstumpfen des grössten Theils der Salzsäure der Aldehyd durch fuchsinschweflige Säure leicht nachweisen.

Die Menge des abzudestillirenden Alkohols ist nicht ohne Einfluss auf das Methan. Treibt man die Einengung zu weit, so zeigt die Lösung keine Tendenz, Krystalle auszuscheiden. Am Boden des Gefässes setzt sich ein Oel ab und erst dann, wenn die Flüssigkeit ganz erkaltet ist, tritt die Bildung von Krystallen ein, die aber ein anderes Aussehen und anderen Schmelzpunkt als das oben beschriebene Methan besitzen. Dieser neue Körper schmilzt bei 84° und krystallisirt in weissen Blättchen.

Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes zeigt dieser Körper die auffallende Erscheinung, dass er zunächst schmilzt (bei 84°), dann wieder erstarrt und nun zum zweiten Mal bei 104° schmilzt. Auch beim Umkrystallisiren aus Alkohol tritt dieselbe Umwandelung ein. Das Umwandelungsproduct ist reines Methan, wie die Analyse beweist.

Da der bei 84° schmelzende Körper so leicht in das Methan übergeht, so lag der Gedanke nahe, dass er ein bei der Reaction entstehendes Zwischenproduct sei und geeignet sein könnte, den Verlauf der so merkwürdigen Reaction zu erklären. Diese Vermuthung hat sich aber nicht bestätigt, der Körper stellt vielmehr eine zweite Modification des 2.5 Dimethoxytriphenylmethans dar. Man kann ihn aus reinem Methan (Schmp. 104°) gewinnen, wenn man dieses aus sehr concentrirter, überkalteter, alkoholischer Lösung auskrystallisiren lässt. Das Auftreten von zwei Modificationen beim 2.5 Dimethoxytriphenylmethan ist nicht überraschend. Für das Leukomalachitgrün zum Beispiel haben schon E. und O. Fischer[1]) mehrere Modificationen nachgewiesen.

4. Reduction durch Zinkstaub und Eisessig.

Zum Vergleiche stellten wir das Methan auch nach einer der sonst üblichen Methoden her. — Man kocht 10 g Carbinol mit 40 g

[1]) Diese Berichte 12, 798 [1879].

Eisessig unter allmählicher Zugabe von 25 g Zinkstaub, etwa 3 Stunden lang am Rückflusskühler, giesst die Masse in Wasser und krystallisirt das Ausgeschiedene mehrmals aus Alkohol um. Das Reductionsproduct schmilzt bei 104° und zeigt dieselben Eigenschaften wie das auf anderem Wege erhaltene Methan.

0.2166 g Sbst.: 0.6570 g CO_2, 0.1276 g H_2O.

$C_{21}H_{20}O_2$. Ber. C 82.89, H 6.58.

Gef. » 82 73, » 6.60.

Dieses Verfahren arbeitet lange nicht so angenehm wie die oben beschriebenen. Abgesehen davon, dass das Verfahren mehr Zeit erfordert, wird es besonders dadurch mühselig, dass man zur Erzielung einer guten Ausbeute den stets sich zusammenballenden Zinkstaub wiederholt extrahiren muss. Am empfehlenswerthesten ist zur Gewinnung des Methans die dritte Methode, bei welcher das Carbinol nur wenige Minuten mit Alkohol und Salzsäuregas behandelt und gleich ein reines Material erhalten wird.

Eine vollständige Aufklärung der Mitwirkung der Salzsäure bei der Umwandelung des Carbinols in das Methan ist bis jetzt noch nicht gelungen. Aus den Versuchen dürfte zwar mit ziemlich grosser Wahrscheinlichkeit hervorgehen, dass das Carbinol intermediär in das Chlorid verwandelt wird. In welcher Weise aber das Chlorid sich mit dem Alkohol umsetzt, ist noch nicht ersichtlich. Die grösste Berechtigung hat die Annahme, dass das Chlorid sich wie ein Perchlorid verhält und oxydirend auf den Alkohol wirkt; möglich, wenn auch nicht gerade wahrscheinlich, könnte allerdings auch sein, dass zunächst der Aether[2]) entsteht, der unbeständig ist und Acetaldehyd abspaltet. Erst weitere Versuche werden die Beantwortung dieser Frage gestatten.

Um zu sehen, ob auch andere Carbinole sich ähnlich verhalten, haben wir das gewöhnliche Triphenylcarbinol mit Chlorzink und Alkohol in den oben angegebenen Verhältnissen erhitzt und in der That Triphenylmethan erhalten. Aus 3 g Carbinol wurden 2.5 g ein Malumkrystallisirtes Methan gewonnen.

Vielleicht tragen diese Versuche dazu bei, die von E. und O. Fischer[2]) gefundene Thatsache zu deuten, dass bei der Destillation von Triphenylchlormethan sich stets grössere oder kleinere Mengen Triphenylmethan bilden.

Stuttgart, den 19. Juli 1905. Technische Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie.

---

[1]) Nachschrift während der Correctur: Wir haben den Aether inzwischen auf andere Weise gewonnen; er ist beständig, und damit fällt diese zweite Deutung.

[2]) Ann. d. Chem. 194, 259 [1878].

472. Otto Hauser: Ueber eine neue Klasse von Eisenverbindungen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 24. Juli 1905.)

Gelegentlich analytischer Versuche über Zirkon-Eisen-Trennungen machte ich die Bemerkung, dass auch einige Eisensalze, und zwar sowohl solche der Ferro- wie der Ferri-Stufe, ziemlich leicht in überschüssiger Ammoniumcarbonatlösung löslich sind. Die nähere Untersuchung zeigte dann, dass aus Ferrosalz-Ammoniumcarbonatlösungen unter geeigneten Bedingungen ein Eisenammoniumcarbonat erhalten werden kann, das, der Formel $\overset{II}{Fe_2}.(NH_4).(CO_3)_3\overset{III}{Fe}O.2H_2O$ entsprechend, einen neuen Typus von Eisenverbindungen repräsentirt. Aus der Ferro- und Ferri-Stufe gemischte Eisensalze waren bisher nur als Abkömmlinge des Magneteisensteins $Fe_2O_3.FeO$, und auch diese nur ungenau, bekannt. Eisenverbindungen von dem Oxydationsgrad des obigen Salzes Fe_6O_7 sind noch nie hergestellt worden.

Die Thatsache, dass der aus Ferro- und Ferri-Salzen durch Ammoniumcarbonat entstandene Niederschlag durch das überschüssige Reagens wieder in Lösung gebracht wird, ist in sämmtlichen Handbüchern und den mir zugänglichen Lehrbüchern der anorganischen und analytischen Chemie nirgends erwähnt. Obgleich ich nun nicht annehmen kann, dass diese einfache Reaction bisher völlig übersehen worden ist, gebe ich hier, um sie der unverdienten Vergessenheit zu entreissen, zunächst doch eine kurze Uebersicht über ihre wichtigsten Daten. Ferrisalzlösungen geben, mit Ammoniumcarbonat versetzt, zunächst den bekannten rothen Niederschlag, überschüssiges Ammoniumcarbonat löst denselben leicht zu einer blutrothen Flüssigkeit auf. Aus der Lösung ist das Eisen durch -SH′ fällbar, ausserdem durch Kohlensäure bindende Reagentien, wie Chlorcalcium u. s. w., und beim Kochen durch Alkalien, nicht dagegen durch ein specifisches Ferri-Ion-Reagens wie Kaliumferrocyanid. Umgekehrt löst Ammoniumcarbonat Berlinerblau in frisch gefälltem Zustande glatt mit violetrother Farbe auf; das getrocknete Product des Handels wird zwar langsamer, aber gleichfalls vollständig, gelöst, sofern es rein ist. Das Eisen ist in derartigen Lösungen mithin als complexes Ion enthalten; nähere Mittheilungen über diesen Gegenstand werden an anderer Stelle gelegentlich der Publication einer ausgedehnteren Versuchsreihe über die Complexbildung des Ferro- und Ferri-Ions gemacht werden. Beim Eindampfen setzt die Ferri-Ammoniumcarbonatlösung Ferrihydroxyd ab, auch beim langsamen Eindampfen in der Kälte; in verschlossenen Gefässen ist sie mehrere Wochen lang beständig.

Weit schwerer als der Niederschlag aus Ferrisalzen löst sich das aus Ferrosalzlösungen durch Ammoniumcarbonat gefällte weissliche, basische Ferrocarbonat in dem überschüssigen Reagens wieder auf. Die betr. Mengenverhältnisse gehen aus den unten gemachten präparativen Angaben hervor. Die entstandenen Lösungen sind in frischem Zustand farblos oder nur sehr schwach gefärbt.

Die wichtigste Eigenschaft dieser aus Ferrosalz erhaltenen Lösungen ist jedoch die, sich unter Absorption von Luftsauerstoff zu oxydiren und dabei nahezu das gesammte Eisen in Form eines schwer löslichen, grünlich-weissen Niederschlags abzusetzen. Am besten geht man zu dessen Darstellung vom Mohr'schen Salz aus. 10 g desselben werden in 50 ccm Wasser gelöst und mit Ammoniumcarbonatlösung versetzt unter fortwährendem Umschütteln, bis sich der anfangs entstandene weisse Niederschlag wieder gelöst hat und eine völlig klare Lösung entstanden ist. Es sind dazu von bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Lösung (ca. 200 g Ammoniumcarbonat des Handels im Liter enthaltend) ungefähr 1000 ccm nöthig, von verdünnteren Lösungen entsprechend mehr. Die so erhaltene, völlig farblose Flüssigkeit wird zur Entfernung eventueller Fremdkörper rasch durch eine Nutsche abgesaugt und dann in einer lose verschlossenen Pulverflasche stehen gelassen. Die Lösung bräunt sich nun ohne Abscheidung von Ferrihydroxyd von oben her rasch, während gleichzeitig ein schwach grünlich gefärbter Niederschlag sich zu Boden setzt (Beginn nach ca. $^1/_2$ Stde.). Nach zweitägigem Stehen ist die Ausfällung beendet, die überstehende Flüssigkeit giebt mit Schwefelwasserstoff oder, angesäuert und oxydirt, mit Kaliumferrocyanid nur mehr eine sehr schwache Eisenreaction. Diese Verhältnisse werden nicht wesentlich verändert dadurch, dass man die anfängliche Lösung mit ihrem gleichen Volumen Wasser oder concentrirter Ammoniumcarbonatlösung versetzt. Nachdem einmal die Wiederauflösung des Ferrocarbonats erreicht ist, spielt also die Menge bezw. Concentration der dazu verwendeten Ammoniumcarbonat-Lösung innerhalb der angegebenen Grenzen für die Ausbeute eine geringe Rolle. Es ist erforderlich, der zu oxydirenden Flüssigkeit eine kleine Oberfläche zu geben (die verwendete Pulverflasche wird am besten bis zum Halse angefüllt), sonst geht die Oxydation leicht weiter bis zu den braunen Ferrilösungen, bei sehr grosser Oberfläche, ohne dass intermediär die Abscheidung des grünen Niederschlags eintritt. Diesen selben Effect erreicht man durch Oxydation mit starker Wasserstoffsuperoxyd-Lösung. Wird solche der farblosen Ausgangslösung zugesetzt, so färbt sie sich sofort unter heftiger Erwärmung braunroth, bleibt aber völlig klar. Hat sich die Oxydation mit Luft richtig vollzogen, so ist die überstehende Lösung wieder völlig farblos.

Der Niederschlag besteht unter dem Mikroskop aus kleinen, doppelbrechenden Prismen, die häufig zu sternförmigen Bündeln verwachsen sind. In frischem Zustande besitzen die Krystalle eine hellgrüne Färbung, wenig dunkler als die des Mohr'schen Salzes. An der Luft färben sie sich sehr rasch dunkler, um über ein olivgrünes Product, von dem weiter unten noch zu reden sein wird, unter vollständiger Braunfärbung in Ferrihydroxyd überzugehen. In verdünnten Säuren löst sich das Salz unter Kohlensäureentwickelung leicht zu gelbgrünen Lösungen auf. Alkalien scheiden aus ihm ein schwarzes, stark magnetisches Oxyduloxyd ab unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniak. Aus diesen Reactionen und den nachstehenden analytischen Daten geht hervor, dass die vorliegende Substanz ein basisches Ferri-Ferro-Ammoniumcarbonat ist; sie entspricht der Formel $\overset{II}{Fe_2}(NH_4)(CO_3)_3\overset{III}{Fe}O.2H_2O$. Die Erlangung eines einheitlichen Analysenmaterials bereitete wegen der leichten Veränderlichkeit durch den Luftsauerstoff erhebliche Schwierigkeiten. Als die beste Methode ergab sich nach mehreren vergeblichen Versuchen die folgende:

Von dem nach obiger Vorschrift hergestellten Niederschlag wird die überstehende Ammoniumcarbonatlösung grösstentheils abgegossen; mit dem Rest wird die Substanz auf eine Nutsche gebracht und rasch mit ausgekochtem Wasser mehrmals ausgewaschen und zwar so, dass sie immer von einer Flüssigkeitsschicht bedeckt bleibt. Dann wird unter Beobachtung derselben Vorsichtsmaassregel das Wasser durch Alkohol und schliesslich dieser durch Aether verdrängt. Man setzt nun auf die Nutsche mittels eines Gummiringes oder einer ähnlichen Vorrichtung einen Trichter luftdicht auf und saugt ca. $^1/_2$ Stunde trockenes Wasserstoffgas hindurch. Diese Maassregel ist erforderlich, um eine geringe Menge Alkohol, die durch die Substanz hartnäckig festgehalten wird, zu entfernen. Die Substanz ist alsdann völlig trocken und nun weit beständiger als in feuchtem Zustand. Die Ausbeute beträgt aus 30 g Mohr'schem Salz ca. 9 g, während 10.6 g sich aus der unten abgeleiteten Formel berechnen. Beim Erhitzen entwickelt sie neben Ammoniak Wasser. Der Gesammteisengehalt wurde durch Glühen der Substanz als Fe_2O_3, das zweiwerthige Eisen durch Titration mit Permanganat, Kohlensäure und Wasser durch Elementaranalyse bestimmt.

		Fe gesammt	Fe zweiwerthig	CO_2	H	NH_3
Gef.	I.	39.95	26.6	31.9	2.00	3.5
	II.	39.7	26.5			3.4
	III.	40.0	26.8			3.8
Ber.		40.14	26.76	31.61	1.91	4.07

Zur Bestätigung dieser Resultate wurde ein anderes Präparat unmittelbar nach dem Auswaschen mit Wasser auf dem Thonteller gleichmässig zerrieben und sofort analysirt. Die Zusammensetzung des (natürlich noch feuchten) grünen Pulvers war in pCt.:

Fe gesammt	Fe zweiwerthig	CO_2	NH_3
31.8	20.5	25	3.0

Diese Zahlen durch die betr. Atom- bezw. Molekular-Gewichte dividirt stehen zu einander in den Verhältnissen 0.569 : 0.367 : 0.568 : 0.177 oder sehr angenähert 3 : 2 : 3 : 1.

Die Zusammensetzung des Salzes wird wohl am besten durch die Formel

$$\begin{array}{l} Fe\langle^{CO_3.NH_4}_{CO_3} \\ Fe\langle^{}_{CO_3} \\ Fe\lessgtr O \end{array} .2\,H_2O$$

ausgedrückt. Auffallend ist, dass in allen Bestimmungen der Ammoniakgehalt etwas zu niedrig gefunden wurde; vielleicht deutet dieser Umstand auf eine beginnende Dissociation der Verbindung hin.

Es ist von Interesse, dass Ostwald (Grundlinien, S. 582, I. Aufl.) die Existenz einer grüne Salze bildenden Base, die von Ferro- und Ferri-Oxyd gebildet wird, aus gewissen Eigenschaften der Ferrosalzlösungen gefolgert hat. Diese Base ist das aus dem basischen Ferri-Ferro-Ammoniumcarbonat durch caustische Alkalien entstehende Oxyd Fe_6O_7. Es möge hier noch bemerkt werden, dass nach Berthier (Ann. Chim. Phys. [2] 27, 19) dem Eisenhammerschlag diese Formel zukommen soll. Da nach Haber (Zeitschr. für Elektroch. 7, 723) ausser dem Magneteisenstein noch ein Eisenoxyd der Formel Fe_8O_{11} existirt, so haben wir also mindestens drei dunkel gefärbte und magnetische Ferri-Ferro-Oxyde des Eisens. Eine genauere Untersuchung dieser Oxyde, von denen das niederste durch obige Untersuchung als salzbildend nachgewiesen ist, sowie der Eigenschaften gemischter Ferro-Ferri-Salzlösungen behalte ich mir vor; die betr. älteren Angaben von Lefort u. A. sind sehr der Revision bedürftig.

Bei langsamer Oxydation des Salzes $NH_4Fe_2.FeO(CO_3)_3.2H_2O$ bildet sich zunächst ein olivgrünes Pulver, für das ich mit grosser Regelmässigkeit das Verhältniss $\overset{II}{Fe}:\overset{III}{Fe} = 1:1$ gefunden habe. Ob hier ein einheitliches Salz vorliegt, müssen weitere Untersuchungen noch zeigen. Jedenfalls verläuft von diesem Punkt an die Oxydation weit langsamer.

Charlottenburg. Anorg.-Chem. Lab. Kgl. Techn. Hochschule.

473. C. Loring Jackson und Latham Clarke: Ueber Rosocyanin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 30. Juni 1905.)

Als Rosocyanin bezeichnete Schlumberger[1]) die rothe Substanz, welche sich bei der Einwirkung von Borsäure und Schwefelsäure auf Curcumin (den Farbstoff der Curcuma) bildet. Der übliche Nachweis der Borsäure beruht auf der Bildung von Rosocyanin. Der Farbstoff soll von Iwanow-Gajewsky[2]) analysirt worden sein; wir können aber keine Mittheilung der Analyse finden.

Für unsere Untersuchung bereiteten wir das Rosocyanin durch Erhitzen eines Gemisches von 0.5 g Curcumin, 0.5 g Borsäure, 0.5 g Schwefelsäure, 10 ccm Wasser und 10 ccm Alkohol auf dem Wasserbade. Die überschüssige Borsäure wurde durch Fällen und Auswaschen mit Wasser entfernt, das unveränderte Curcumin durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether. Das so erhaltene Rosocyanin war eine purpurrothe Substanz, welche wie pulverisirtes Rosanilin aussah; nur war der metallische Reflex von einem etwas gelberen Grün. Die alkoholische Lösung ist schön rosaroth. Die Salze sind intensiv blau. Die Prüfung auf Borsäure fiel negativ aus.

0.1287 g Sbst.: 0.2988 g CO_2, 0.0058 g C, 0.0659 g H_2O. — 0.2301 g Sbst.: 0.5170 g CO_2, 0.0148 g C, 0.1126 g H_2O. — 0.1347 g Sbst.: 0.3001 g CO_2, 0.0094 g C, 0.0660 g H_2O.

$C_{14}H_{14}O_4$. Ber. C 68.29, H 5.69.
Gef. » 67.82, 67.71, 67.74, » 5.69, 5.43, 5.44.

Die oben gegebene Formel ist diejenige des Curcumins. Das Molekulargewicht wurde in siedendem Aceton bestimmt. K = 1670.

0.1041 g Sbst. in 35 g Aceton zeigten 0.02^0 Depression.

Mol.-Gew. Ber. 246. Gef. 248.

Das Ammoniumsalz wurde beim Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung von Rosocyanin als blauer Niederschlag erhalten.

0.3495 g Sbst.: 15 ccm N (20^0, 760 mm).

$C_{14}H_{13}O_4.NH_4$. Ber. N 5.32. Gef. N 4.91.

Unsere Versuche mit dem Kaliumsalz ergaben, dass es ein Atom Kalium enthält. Für die Existenz eines zweiten Salzes mit mehr Kalium ergaben sich keine Anhaltspunkte. Rosocyanin ist also einbasisch, und unser Präparat war frei von Curcumin.

[1]) Bull. Soc. Chim. [2] 5, 194. [2]) Diese Berichte 5, 1103 [1872].

Unsere Untersuchungen über die Constitution des Rosocyanins lehren, dass der Uebergang von Curcumin in Rosocyanin auf der Umwandelung eines Hydroxyls in Oxyd-Sauerstoff und Wasserstoff beruht. Wir wollen indessen unsere Versuche erst beschreiben, wenn wir festgestellt haben, welches der beiden Hydroxyle des Curcumins an der Reaction betheiligt ist.

Wir sind auch mit Versuchen beschäftigt, die Rosocyanin-Reaction auf andere Substanzen auszudehnen.

---

474. C. Loring Jackson und Latham Clarke: Ueber die Formel des Curcumins.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 30. Juni 1905.)

Im Jahre 1891 stellten Menke und der Eine von uns[1]) für Curcumin (den Farbstoff der Curcuma) die Formel $C_{14}H_{14}O_4$ auf. Ciamician und Silber[2]) ersetzten sie im Jahre 1897 durch $C_{21}H_{20}O_6$. Die meisten Analysen von Curcumin und seinen Derivaten stimmen mit beiden Formeln gleich gut überein. Die Bestimmungen, welche zwischen den beiden Formeln entscheiden können, seien hier in Tabellenform zusammengestellt.

Jackson und Menke.

$C_{14}H_{13}O_4K$. Ber. K 13.76. Gef. K 14.36, 14.02.

$C_{21}H_{19}O_6K$. Ber. K 9.63. $C_{21}H_{18}O_6K_2$. Ber. K 17.66.

$C_{14}H_{13}O_4.C_7H_6Br$. Ber. Br 19.26, C 60.72, H 4.57.
Gef. » 19.63, » 60.43, » 5.05.

$C_{21}H_{19}O_6.C_7H_6Br$. Ber. Br 14.86, 62.57, 4.65.
$C_{21}H_{18}O_6(C_7H_6Br)_2$. » » 22.66, 59.49, 4.25.

Ciamician und Silber.

$C_{21}H_{20}O_6$. Ber. $(CH_3O)_2$ 16.85. Gef. $(CH_3O)_2$ 17.09, 17.11.

$C_{14}H_{14}O_4$. Ber. CH_3O 12.60.

$C_{21}H_{18}O_6(C_2H_3O)_2$. Ber. $(CH_3O)_2$ 13.82. Gef. $(CH_3O)_2$ 13.80.
$C_{14}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$. » » 18.68, CH_3O 9.34.

Diese älteren Analysenresultate sprechen im allgemeinen zu Gunsten der Formel $C_{14}H_{14}O_4$.

---

[1]) Proc. Amer. Acad. 17, 110; Amer. chem. Journ. 4, 77.
[2]) Gazz. chim. 27, I, 561.

In der Hoffnung, die Frage entscheiden zu können, haben wir zwei Molekulargewichts-Bestimmungen mit Curcumin in siedendem Aceton ausgeführt. K = 1670.

0.0861 g Sbst. in 48 g Aceton: 0.015° Depression. — 0.2317 g Sbst. in 48 g Aceton: 0.040° Depression.

$C_{14}H_{14}O_4$. Ber. 246. — $C_{21}H_{20}O_6$. Ber. 368. — Gef. 199.7, 201.5.

Hierzu fügen wir die Molekulargewichtsbestimmung mit Rosocyanin und die Analyse seines NH_4-Salzes aus der vorstehenden Abhandlung.

$C_{14}H_{14}O_4$. Ber. Mol.-Gew. 246. Gef. Mol.-Gew. 248.
$C_{21}H_{20}O_6$. » » » 368.

$C_{14}H_{13}O_4.NH_4$. Ber. N 5.32. Gef. N 4.91.
$C_{21}H_{19}O_6.NH_4$. » » 3 64.

Diese Resultate sprechen so sehr zu Gunsten von $C_{14}H_{14}O_4$, dass man annehmen muss, dass sich das Curcumin bei der Zeisel'schen Methoxyl-Bestimmung, der einzigen Grundlage für die Formel $C_{21}H_{20}O_6$, anomal verhält. Um diese Annahme zu prüfen, studiren wir jetzt die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Curcumin. Wir hoffen, die Formel bald definitiv feststellen zu können und auch über die Natur des noch unbekannten Theiles der Curcumin-Seitenkette Aufschluss zu gewinnen.

Cambridge (Amerika), Harvard-University, 19. Juni 1905.

---

475. H. Führer: Zur Thalleiochinreaction des Chinins und der Kynurensäurereaction von Jaffé.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 21. Juli 1905.)

[Aus dem pharmakologischen Institut der Universität Wien.]

Die Thalleiochinreaction des Chinins wurde von Skraup[1]) auf den im Chininmolekül enthaltenen *p* Chinanisolcomplex zurückgeführt. Nun giebt aber nicht nur das Chinin, sondern auch das Cupreïn, welches an Stelle der Methoxylgruppe die Hydroxylgruppe besitzt, genannte Reaction, was a priori wahrscheinlich machte, dass auch das *p*-Oxychinolin selbst sie geben werde, eine Voraussetzung, welche ich in der That bestätigt fand.

Um einen Beitrag zum Verständniss der Thalleiochinreaction zu liefern, untersuchte ich die Einwirkung von Chlor auf *p*-Oxychinolinchlorhydrat in wässriger Lösung.

---

[1]) Wiener Monatshefte 6, 764 [1886].

Leitet man Chlor in eine eisgekühlte Lösung von reinem *p*-Oxychinolinchlorhydrat, so fällt ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus. Dieser wird mit Wasser gewaschen, über Schwefelsäure und Kali getrocknet und aus Petroläther umkrystallisirt. Nahezu farblose Prismen mit zugespitzten Enden oder Tafeln mit abgestumpften Ecken. Schmp. 58°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Wenig löslich in kaltem Wasser. Beim Lösen in heissem Wasser Gelbfärbung, bei längerem Stehen Rothfärbung. Hierbei findet Abspaltung unterchloriger Säure statt. Das nicht getrocknete Präparat bräunt sich an der Luft. Löst man in Aceton oder Eisessig und fügt tropfenweise Salzsäure hinzu, so fällt ein blassgelb gefärbtes Chlorhydrat krystallinisch aus. Namentlich aus Eisessig schön ausgebildete Würfel. Bei 180° beginnt Rothfärbung, Schmelzpunkt über 240° unter Zersetzung. Die Lösungen von Base und Chlorhydrat werden durch Soda und Aetzalkalien braun, durch Ammoniak rein grün oder blau gefärbt.

Die Analysenwerthe stimmen auf ein Dichlor-*p*-oxychinolin. Das Product ist aber nicht identisch mit diesem von Zincke[1]) beschriebenen, sondern es besitzt Ketonform und ist das von Zincke vergeblich gesuchte 5.5-Dichlor-6-ketochinolin. Beim Zusammenbringen mit Ammoniak entsteht wahrscheinlich intermediär das von Mathëus[2]) beschriebene 5.6-(β)-Chinolinchinon, welches mit Ammoniak dieselbe Grünfärbung giebt.

Behandelt man *p*-Chinanisolchlorhydrat und Chininchlorhydrat mit Chlor in gleicher Weise, so entstehen ebenfalls krystallinische Producte, welche aber beim Auswaschen mit Wasser leicht wieder zerfallen.

Eine ähnliche Function wie der *p*-Stellung scheint der γ-Stellung des Chinolins eigen zu sein. Verdampft man etwas γ-Oxychinolin mit Kaliumchlorat und Salzsäure zur Trockne und übergiesst den Rückstand mit Ammoniak, so färbt sich die Masse erst braun, dann grün und blau. Diese Reaction wurde von Jaffé[3]) für die Kynurensäure (γ-Oxy-β-chinolincarbonsäure) angegeben. Sie gelingt aber ebenso mit dem γ-Oxychinolin (Kynurin) selbst. Behandelt man *p*-Oxychinolin in gleicher Weise, so zeigen sich ähnliche Färbungen, nur ist die Braunfärbung nicht so deutlich; *o*-Oxychinolin hingegen zeigt sehr rasch vorübergehende Grünfärbung und dann beständige Braunfärbung. Die Jaffé'sche Reaction ist also nicht so eindeutig, wie die Thalleiochinreaction, welche nur *p*-Oxyderivaten des Chinolins zuzu-

[1]) Ann. d. Chem. 264, 213. [2]) Diese Berichte 21, 1887 [1888].
[3]) Zeitschr. für physiol. Chem. 7, 399 [1882].

kommen scheint; typisch ist für die Jaffé'sche Reaction, dass sie nur beim Uebergiessen des Trockenrückstandes mit Ammoniak zu Stande kommt, dass es aber nicht gelingt, eine Grünfärbung durch Ammoniak in der Lösung des Rückstandes zu erzeugen.

Es sei hier noch kurz erwähnt, dass sich der Harn von Versuchsthieren, denen ich Chinolin beigebracht hatte, nach dem Kochen mit Salzsäure beim Schütteln mit Ammoniak grün färbte.

---

476. John Cannell Cain: Zur Constitution der Ammoniumsalze.

(Eingegangen am 5. Juli 1905.)

In einem der letzten Hefte dieser Berichte[1]) wurde von Hantzsch gezeigt, dass sich die Reactionen der Dibromide tertiärer Amine $R_3N.Br_2$, nach der üblichen Ammoniumtheorie nicht erklären lassen, wohl aber nach der Werner'schen Theorie. Die Reactionen der genannten Substanzen lassen sich indessen sehr leicht mit Hülfe der von mir im vorigen Jahre veröffentlichten[2]) Theorie der Ammoniumsalze erklären. Die Additionsproducte aus tertiären Aminen wurden nach Hantzsch und Graf (loc. cit., S. 2154) durch directe Vereinigung des Amins mit dem Halogen erzeugt; ihre Constitution ist daher nach meiner Theorie die folgende:

$$(CH_3)_3N + Br.Br = (CH_3)_3N:Br.Br.$$

Bei der Einwirkung von Alkali muss die Doppelbindung aufgespalten werden, und die Theorie lässt den folgenden Reactionsverlauf erwarten:

$$(CH_3)_3N:Br.Br + KOH = (CH_3)_3N + KBr + BrOH,$$

wobei die unterbromige Säure natürlich mit dem Amin weiter reagiren kann. Wie Hantzsch und Graf gezeigt haben, ist dies der thatsächliche Verlauf der Reaction.

Die Bildung des Willstätter'schen Dimethylchloramins erklärt sich in der folgenden einfachen Weise: Trimethylamin und unterchlorige Säure vereinigen sich zunächst direct:

$$(CH_3)_3N + HOCl = (CH_3)_3N:Cl.OH,$$

und das Additionsproduct verwandelt sich in Willstätter's Dimethylchloramin:

$$(CH_3)_3N:Cl.OH = (CH_3)_2N.Cl + CH_3.OH.$$

---

[1]) Diese Berichte 38, 2164 [1905].

[2]) Memoirs Manchester Lit. and Phil. Soc. 48, No. XIV [1904]; Centralbl. 1904, II, 756.

Das Additionsproduct aus Chlorwasserstoff und Trimethylaminoxyd muss eine ganz abweichende Constitution haben; es ist nach meiner Theorie ein Oxoniumsalz, wie dies auch Willstätter annahm, und dem Dimethylpyron-Chlorhydrat analog.

$$(CH_3)_3N:O + HCl = (CH_3)_3N:O:ClH$$

(diese Schreibweise der Oxoniumsalze mit dreiwerthigem Chlor ist in Analogie mit meiner oben erwähnten Ammoniumtheorie).

Es ist noch ein drittes Isomeres möglich, wie dies auch von Hantzsch vom Standpunkt der Werner'schen Theorie aus erwähnt wird. Wenn die unterchlorige Säure auf das Trimethylamin einwirkt, so kann entweder das Chlor- oder das Sauerstoff-Atom einen Valenzzuwachs erfahren und wir haben demgemäss:

1. $(CH_3)_3N + HOCl = (CH_3)_3N:Cl.OH.$
(Verbindung von Willstätter)

2. $(CH_3)_3N + HOCl = (CH_3)_3N:O\lt^{Cl}_{H}.$

Das hypothetische »Aethyldiazonium« ist auch nach meiner Theorie nicht möglich; doch könnte eine Substanz, wie sie Tichwinski beschreibt, in Form einer *syn*- oder *anti*-Diazoverbindung existiren; sie könnte sich durch molekulare Umlagerung des Diazoniumchlorids bei der Einwirkung von Zinkäthyl bilden:

$$C_6H_5.N\genfrac{}{}{0pt}{}{\lessdot N}{\lessdot Cl} + zn.C_2H_5 \longrightarrow \left[\begin{matrix} C_6H_5.N \\ \ddot{N}.Cl \end{matrix}\right] \longrightarrow C_6H_5.N:N.C_2H_5 + znCl.$$

London, 17. Juli 1905.

---

477. Hartwig Franzen und W. Deibel: Reductionswirkungen der Organomagnesiumverbindungen.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 29. Juli 1905.)

Lässt man Magnesiumbromäthyl in ätherischer Lösung auf Azobenzol einwirken, so findet eine ziemlich heftige Reaction statt, und es scheidet sich ein fester Körper ab; zersetzt man die erhaltene Verbindung mit Wasser, so erhält man in sehr guter Ausbeute Hydrazobenzol. Der Verlauf der Reaction ist wie folgt zu erklären:

Auf 1 Mol. Azobenzol wirken 2 Mol. Magnesiumbromäthyl ein unter Bildung einer Magnesiumdoppelverbindung und von Butan:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.N \\ \quad\ddot{} \\ C_6H_5.N \end{array} + 2\,Mg{<}\begin{array}{l} C_2H_5 \\ Br \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5.N.MgBr \\ \quad\ \dot{} \\ C_6H_5.N.MgBr \end{array} + C_4H_{10}.$$

Die Magnesiumdoppelverbindung wird dann weiter durch Wasser in Hydrazobenzol und Magnesiumoxybromid zersetzt:

$$\begin{array}{l} C_6H_5N.Mg.Br \\ C_6H_5N.Mg.Br \end{array} + 2H_2O = \begin{array}{l} C_6H_5.NH \\ C_6H_5.NH \end{array} + 2\,Mg{<}\begin{array}{l} OH \\ Br \end{array}.$$

Ganz analog verläuft die Reaction beim Azotoluol.

M. Busch[1]) hat gefunden, dass bei der Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Schiff'sche Basen secundäre Amine nach folgendem Schema entstehen:

$$C_6H_5.N:CH.C_6H_5 + R.Mg.J = \begin{array}{c} C_6H_5.N-CH.C_6H_5 \\ Mg\quad J\ R \end{array} \longrightarrow$$

$$\begin{array}{c} C_6H_5.N\ .CH.C_6H_5. \\ H\quad R \end{array}$$

Man sollte einen ähnlichen Reactionsverlauf bei der Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Aldazine erwarten; die Reaction verläuft jedoch ganz ähnlich wie beim Azobenzol; das Aldazin wird halbseitig zu dem Hydrazon eines primären Hydrazins reducirt:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH:N \\ C_6H_5.CH:N \end{array} + 2\,Mg{<}\begin{array}{l} C_6H_5 \\ Br \end{array} = \begin{array}{l} \qquad\quad MgBr\,MgBr \\ C_6H_5.CH-N \\ C_6H_5.CH\ :\ N \end{array} + C_4H_{10}$$

$$\begin{array}{l} \qquad MgBr\ Mg.Br \\ C_6H_5.CH-N \\ C_6H_5.CH\ :\ N \end{array} + 2H_2O = \begin{array}{l} C_6H_5.CH_2.NH \\ C_6H_5.CH\ :\ N \end{array} + 2Mg{<}\begin{array}{l} OH \\ Br \end{array}.$$

Aus dem Benzaldazin entsteht so das Benzyliden-benzylhydrazon.

Azobenzol und Magnesiumbromäthyl.

Zu einer aus 33 g Bromäthyl und 7.2 g Magnesium bereiteten Lösung von Magnesiumbromäthyl wurde langsam eine Lösung von 36 g Azobenzol in 250 ccm absolutem Aether tropfen gelassen; es schied sich bald ein dicker, brauner Niederschlag ab; zur Beendigung der Reaction wurde noch ½ Stunde am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Zersetzen mit Wasser und nach der Abtrennung

---

[1]) Diese Berichte 37, 2691 [1904].

der ätherischen Schicht, wurde diese über Glaubersalz getrocknet, der Aether verdampft und das rückständige Hydrazobenzol aus Alkohol umkrystallisirt.

0.1407 g Sbst.: 19 ccm N (17°, 150 mm).

$C_{12}H_{12}N_2$. Ber. N 15.21. Gef. N 15.46.

p-Azotoluol und Magnesiumbromäthyl.

Bei der Reduction des *p*-Azotoluols wurde genau wie beim Azobenzol verfahren. Auch hier wurde in recht guter Ausbeute *p*-Hydrazotoluol erhalten, welches alle in der Litteratur angegebenen Eigenschaften zeigte. Da es aber ausserordentlich leicht wieder in *p*-Azotoluol übergeht, wurde auf eine Analyse verzichtet.

Benzaldazin und Magnesiumbromäthyl.

Zu einer aus 25 g Bromäthyl und 5.5 g Magnesium bereiteten Lösung von Magnesiumbromäthyl wurde langsam eine Lösung von 31 g Benzaldazin in 300 ccm absolutem Aether langsam hinzutropfen gelassen. Zur Beendigung der Reaction wurde noch ½ Stunde am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, die Masse mit Eiswasser zersetzt, die ätherische Schicht abgetrennt und diese über Glaubersalz getrocknet. Nach dem Verdampfen des Aethers erstarrte der ganze Rückstand zu einem Brei von Benzyliden-benzylhydrazon von den bekannten Eigenschaften[1]). Da das Hydrazon wegen seiner grossen Zersetzlichkeit eine Analyse nicht zuliess, wurde es mit Salzsäure hydrolisirt und das nach dem Abtreiben des Benzaldehydes und Verdampfen der Salzsäure hinterbleibende salzsaure Benzylhydrazin der Analyse unterworfen.

0.0841 g Sbst.: 13.3 ccm N (20°, 749 mm).

$C_7H_{11}N_2Cl$. Ber. N 17.66. Gef. N 17.82.

Das aus dem salzsauren Salz freigemachte Benzylhydrazin zeigte den von Curtius[1]) angegebenen Siedepunkt.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

---

[1]) Curtius, Journ. f. prakt. Chem. [2] 62, 90.

478. Theodor Posner: Notiz zu der Arbeit über die β-Phenyl-β-aminopropionsäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 19. Juli 1905.)

In der kürzlich veröffentlichten Arbeit (diese Berichte 38, 2316—2325 [1905]) sind leider durch ein Versehen die näheren Angaben über das Phenyl-dihydrothiouracil (S. 2324) vergessen worden. Diese Verbindung krystallisirt aus Alkohol in Blättchen von sehr bitterem Geschmack. Schmp. 240—242°. Sehr wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol. Bei der Darstellung dieser Verbindung ist hinter »Salzsäure« einzufügen: »setzt 3 g Rhodankalium zu und«.

Ausserdem möchte ich erwähnen (vergl. S. 2319), dass bereits ein anomales Salz aus 1 Mol. Base mit mehreren Molekülen Säure bekannt ist, nämlich das Chlorhydrat des Skatosins[1]), $C_{10}H_{16}O_2N_2$, 3 HCl.

Greifswald, 17. Juli 1905.

---

479. Alfred Stock und Kurt Thiel: Zur Kenntniss des Phosphorpentasulfides.

[Vorläufige Mittheilung.]

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. Juli 1905.)

Bei der Darstellung von Phosphorpentasulfid durch Zusammenschmelzen berechneter Mengen der Elemente erhält man immer durch Schwefel und niedrigere Phosphorsulfide verunreinigte Producte. Auch das käufliche Pentasulfid ist in Folge dessen nicht einheitlich. Ein Verfahren zur Herstellung grösserer Mengen reinen Sulfides wurde im hiesigen Institut von A. Stock und H. v. Schönthan ausgearbeitet. Es folgt dem von Ramme[2]) beschrittenen Wege, welcher P_2S_5 neben P_3S_6 durch Erhitzen einer Schwefelkohlenstofflösung von Phosphor und Schwefel im Einschlussrohr auf 210° gewann. Die Herstellung grösserer Quantitäten Sulfid nach dieser Methode ist langwierig, weil

---

[1]) Swain, Beitrag zur chemischen Physiologie und Pathologie 3, 445; Chem. Centralblatt 1903, I, 411. Hrn. Dr. Neuberg, der mich in liebenswürdiger Weise darauf aufmerksam gemacht hat, danke ich auch an dieser Stelle verbindlichst.

[2]) Diese Berichte 12, 940 [1879].

man nur kleine Substanzmengen in einer Operation verarbeiten kann. Man darf nämlich die Dimensionen der Einschlussrohre nicht über eine gewisse Grenze steigern, da sie sonst dem grossen Drucke nicht mehr Stand halten und ausserordentlich heftige Explosionen veranlassen. Metallrohre lassen sich bei der hohen Temperatur und dem starken Drucke für längere Zeit nicht dichten. Stock und v. Schönthan benutzten die kürzlich von Boulouch[1]) gemachte Beobachtung, dass die Reaction von Phosphor mit Schwefel in Schwefelkohlenstoff unter der Einwirkung des Sonnenlichtes, welche an und für sich sehr langsam erfolgt, durch einen geringen Jodzusatz stark beschleunigt wird. Ganz ähnlich äussert das Jod eine kräftige katalytische Wirkung, wenn man Phosphor und Schwefel, in Schwefelkohlenstoff gelöst, durch Wärme zur Vereinigung bringt. In Gegenwart einer kleinen Menge Jod erfolgt die Bildung von Phosphorpentasulfid bereits bei 120°, einer Temperatur, bei welcher auch die Dichtung metallener Einschlussrohre noch keine Schwierigkeiten bereitet.

Wir lassen hier die Vorschrift zur Darstellung von Phosphorpentasulfid nach Stock und v. Schönthan folgen[2]): In ein einseitig zugenietetes Mannesmann-Stahlrohr von 10 mm Wandstärke, 20 mm lichter Weite und 50 cm Länge wird eine filtrirte Lösung von 20 g weissem Phosphor, 60 g Schwefel und 0.5 g Jod in 150 ccm Schwefelkohlenstoff gegeben und die offene Seite des Rohres mittels eines einschraubbaren Eisenkopfes verschlossen, wobei durch einen flachen Bleiring völlige Abdichtung erzielt wird. Nach 12-stündigem Erhitzen auf 120–130° ist die Bildung des Pentasulfides erfolgt; das Rohr wird dann abgekühlt, geöffnet und der über den abgeschiedenen Krystallen stehende Schwefelkohlenstoff abgegossen. Er enthält unter anderem das zugesetzte Jod unverändert gelöst. Der feste Rückstand im Rohr wird nach dem Verdampfen des anhaftenden Schwefelkohlenstoffes, das leicht durch Evacuiren des Rohrinnern zu erreichen ist, mittels eines passend geformten, langen Centrumbohrers entfernt. Das Rohproduct, das durch Schwefel, Jod, Eisen u. s. w. verunreinigt ist, wird mit siedendem Schwefelkohlenstoff in der schon früher von Stock und Hoffmann beschriebenen Weise[3]) extrahirt. Das so erhaltene, schön krystallisirte Sulfid wird abgesaugt und durch Erhitzen auf 150° im trockenen Wasserstoffstrom von Schwefelkohlenstoff befreit. Ein Rohr liefert durchschnittlich 60 g Sulfid. Seine Farbe ähnelt derje-

[1]) Compt. rend. 138, 363 [1904].

[2]) Näheres wird in der demnächst erscheinenden v. Schönthan'schen Inauguraldissertation zu finden sein.

[3]) Diese Berichte 36, 314 [1903].

nigen der Schwefelblumen; es schmilzt bei 275—276°[1]); von siedendem Schwefelkohlenstoff erfordert es ungefähr 195 Theile zur Lösung.

Stock und v. Schönthan war es aufgefallen, dass so dargestelltes Pentasulfid eigenthümliche Unregelmässigkeiten im Schmelzpunkte zeigte, sobald man die Extraction mit siedendem Schwefelkohlenstoff unterliess. Es schmolz dann häufig schon grösstentheils bei 255°; trotzdem stimmte die Analyse genau auf die Formel P_2S_5. Es lag nahe, die Existenz einer zweiten, niedriger schmelzenden Modification des Phosphorpentasulfides zu vermuthen. Bestand eine solche, so besass sie wahrscheinlich ein geringeres Molekulargewicht und liess sich vielleicht, ähnlichen Fällen entsprechend, durch plötzliches Abkühlen der Dämpfe des gewöhnlichen Pentasulfides erhalten. Um dies zu prüfen, erschien der kürzlich beschriebene[2]) Destillationsapparat geeignet, mit welchem Stock und Siebert die quantitative Ueberführung des gewöhnlichen schwarzen Arsens in die gelbe Modification gelang. Er besteht, wie hier in aller Kürze wiederholt sei, aus einem Heizrohr, welches an seinem unteren verschlossenen Ende ein zur Aufnahme der Substanz dienendes Glasbecherchen trägt. Die Heizung des Rohres erfolgt durch Kryptolmasse, welche sich im Innern befindet und durch elektrischen Strom auf beliebige Temperaturen erhitzt werden kann. Das Heizrohr sammt Becherchen ragt, durch einen Schliff eingesetzt, in ein äusseres Gefäss hinein, dessen unteres Ende birnenförmig erweitert ist und dessen oberer cylindrischer Theil ein Ansatzrohr trägt, welches zur Verbindung mit einer Quecksilberluftpumpe dient.

Wir benutzten den Apparat genau in der von Stock und Siebert beschriebenen Anordnung. In das Becherchen kam ca. 1 g Pentasulfid (Schmp. 276°), dann wurde der Zwischenraum zwischen beiden Glasgefässen vollständig luftleer gemacht, die Aussenwand durch Eintauchen in flüssige Luft gekühlt und schliesslich die Substanz im Becherchen durch Einschalten des Heizstromes langsam erwärmt. Die Güte des Vacuums musste durch fortwährendes Nachpumpen erhalten werden, weil sich beim Erwärmen des Sulfides stets etwas Schwefelwasserstoff entwickelt. Er entstand wohl durch die Reaction des Sulfides mit geringen Mengen Phosphorsäure, deren Anwesenheit im Sulfid trotz aller Vorsicht nie ganz zu vermeiden ist. Bei etwa 300° begann das Phosphorpentasulfid langsam aus dem Becherchen an die Aussenwandung zu destilliren, die sich zunächst mit einem ganz dünnen, Anlauffarben zeigenden Sublimat überzog.

[1]) Sämmtliche Temperaturangaben der vorliegenden Arbeit sind uncorrigirt. Die Correctur beträgt für 276° + 6°.

[2]) Diese Berichte 37, 4573 [1904].

Bei allmählicher Steigerung der Temperatur auf 450° wurde der Beschlag dichter, das Farbenspiel verschwand, und es bildete sich ein intensiv bouteillengrüner Ueberzug. Um die letzten, am Boden des Becherchens zusammengeschmolzenen Reste Sulfid zu destilliren, wurde die Temperatur im Innenrohr zuletzt bis auf 500° erhöht.

Als die flüssige Luft entfernt wurde und das Sublimat sich ein wenig erwärmte, schlug seine lebhaft grüne Farbe — bei einer Temperatur von etwa —100° — plötzlich in lichtes Gelb um und zwar ersichtlich mit Aenderung des Volumens, da der Beschlag unter leisem Knistern rissig wurde und theilweise von den Glaswänden absprang. Sobald der Apparat Zimmertemperatur angenommen hatte, wurde das äussere Gefäss mit dem Sublimat von der Quecksilberluftpumpe getrennt und das innere Heizrohr herausgenommen. Nachdem alles am Schliff befindliche Fett sorgfältig entfernt war, wurde das destillirte Sulfid mit 20 ccm Schwefelkohlenstoff übergossen. Wir setzten voraus, dass verschiedene Pentasulfidmodificationen auch verschiedene Löslichkeitsverhältnisse im Schwefelkohlenstoff zeigen würden.

Als unter Erwärmen längere Zeit mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt wurde, ging der bei weitem grössere Theil des Sublimates in Lösung. Der Rückstand wurde filtrirt und getrocknet. Sein Schmelzpunkt lag bei 276°, d. h. er bestand aus dem gewöhnlichen Phosphorpentasulfid, war also identisch mit dem Ausgangsmaterial. 1.492 g der filtrirten Lösung wurden im Vacuum zur Trockne verdampft; es blieb 0.047 g Rückstand, d. h. ein Gewichtstheil des gelösten Productes war in 32 Theilen Schwefelkohlenstoff gelöst worden. Damit war die Entstehung eines vom gewöhnlichen Pentasulfid verschiedenen Körpers bewiesen, denn von ihm braucht — wie schon erwähnt — 1 Theil etwa 195 Theile siedenden Schwefelkohlenstoffs zur Lösung. Eine weitere Bestätigung lieferte die Bestimmung des Schmelzpunktes: die leichter lösliche Substanz schmolz bis auf einen Rest schon bei 255°, also etwa 20° niedriger als das schwer lösliche Sulfid. Dieser feste Rest verschwand erst bei 276°, bestand daher wohl aus beigemengtem, gewöhnlichem Sulfid.

Wiederholungen des geschilderten Versuches hatten stets dasselbe Resultat. Immer entstand zunächst das grüne Sublimat, welches bei geringer Erwärmung den plötzlichen Farbenumschlag von grün nach gelb zeigte. Seine Erforschung muss späteren Versuchen vorbehalten bleiben. Wir überzeugten uns nur, dass sowohl das gewöhnliche Pentasulfid, als auch das niedriger schmelzende Product beim Abkühlen mit flüssiger Luft einen helleren Farbenton annahmen und sich nicht etwa grün färbten.

In dem Bestreben, eine quantitative Umwandelung in den leichter löslichen Körper zu erreichen, gaben wir in das Destillationsgefäss

vor Beginn des Versuches etwas Schwefelkohlenstoff. Es hätte ja sein können, dass die Rückbildung des gewöhnlichen Sulfides erst bei höherer Temperatur erfolgte und dass sie sich durch sofortige Behandlung mit Schwefelkohlenstoff in der Kälte verhindern liess. Beim Arsen konnten Stock und Siebert (loc. cit.) auf diese Weise die entstandene gelbe Modification beinahe quantitativ in Lösung bringen. Das Ergebniss war fast genau das gleiche, wie bei den früheren Versuchen. Das anfangs grüne Sublimat färbte sich gelb, sobald es mit dem schmelzenden Schwefelkohlenstoff (—116°) in Berührung kam. Ein Rest blieb auch in der Wärme ungelöst (Schmp. 276°) und die Lösung enthielt 1 Theil feste Substanz (Schmp. 255—276°) auf 35 Theile Schwefelkohlenstoff.

Am wichtigsten war zunächst die Beantwortung der Frage: Hat der leichter lösliche und niedriger schmelzende Theil des Sublimates noch die Zusammensetzung P_2S_5?

Es wurden mehrere Versuche hintereinander in der beschriebenen Weise ausgeführt, die erhaltenen Lösungen gesammelt und bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt. Die erste Krystallabscheidung enthielt die Hauptmenge des mit in Lösung gegangenen hochschmelzenden Phosphorpentasulfides. Zur Analyse wurde daher erst das nach abermaligem Eindampfen krystallisirende Product benutzt, das wieder bei 255° zu schmelzen begann. Die erhaltenen, schwach gelb gefärbten Krystalle wurden auf Thon mit wenigen Tropfen Schwefelkohlenstoff gewaschen und im Vacuum getrocknet.

Die Substanz wurde mit rauchender Salpetersäure und einigen Tropfen Brom im Schiessrohr bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt — die Reaction erfolgt unter lebhafter Feuererscheinung — und die Oxydation zu Phosphor- und Schwefel-Säure dann durch Erhitzen des Rohres während 12 Stunden auf 250° vollendet.

Der Schwefel wurde als Baryumsulfat, der Phosphor als Magnesiumpyrophosphat[1]) bestimmt.

0.1099 g Sbst.: 0.5703 g $BaSO_4$, 0.1120 g $Mg_2P_2O_7$.

P_2S_5. Ber. S 72.07, P 27.93.

Gef. » 71.57, » 28.39.

Die Analyse bewies also, dass auch das leichter lösliche Product die empirische Zusammensetzung P_2S_5 besass[2]). Das Phosphorpenta-

[1]) Nach der empfehlenswerthen Methode von Järvinen, Zeitschr. für analyt. Chem. 43, 279 [1904].

[2]) Für eine — übrigens nur äusserst geringfügige — Verunreinigung durch ein phosphorreicheres Sulfid spricht der etwas zu hohe Phosphorwerth. An und für sich geht die Abweichung gegenüber der Theorie ja kaum über die Analysenfehler hinaus, wenn man in Betracht zieht, dass das Verfahren

sulfid vermag also in mindestens zwei Modificationen zu existiren, von denen die höher schmelzende, in Schwefelkohlenstoff schwerer lösliche, auch weiterhin hier als gewöhnliches Pentasulfid bezeichnet werden soll.

Weil eine vollständige Trennung der beiden Modificationen durch fractionirte Krystallisation der Schwefelkohlenstofflösung nicht zu erhoffen war, versuchten wir, ob sich der niedriger schmelzende Körper nicht vielleicht durch plötzliche Abkühlung des geschmolzenen, gewöhnlichen Sulfides erhalten liesse. Wir schmolzen eine geringe Menge des Letzteren in ein ganz dünnwandiges Glasröhrchen ein, erhitzten es bis nahe an seinen Siedepunkt und warfen es in flüssige Luft. Der Schmelzpunkt blieb aber unverändert bei 275°. Directes Eingiessen des geschmolzenen Phosphorpentasulfides in flüssige Luft war nicht angängig, weil das Sulfid sofort lebhaft zu brennen begann, sobald es mit der flüssigen Luft in Berührung kam.

Wir kehrten in Folge dessen zu den Sublimationsversuchen zurück. Während wir aber bis dahin zur Kühlung des äusseren Gefässes immer flüssige Luft benutzt hatten, versuchten wir nun, ob nicht auch geringere Kühlung ausreichend und die umständliche und kostspielige Anwendung der flüssigen Luft entbehrlich sei. Wir kühlten das Aussengefäss nach einander mit siedendem Wasser, Eis und Eis-Kochsalz-Gemisch. Auf die Menge des gebildeten leichter schmelzenden Sulfides schlossen wir aus der Löslichkeit des erhaltenen Productes in Schwefelkohlenstoff. Es zeigte sich, dass beim Kühlen mit einer Kältemischung fast ebenso gute Resultate zu erzielen waren, wie mit flüssiger Luft. Wir verwandten daher von jetzt ab immer ein Gemisch von Eis und Kochsalz. Ein grosser Nachtheil des Verfahrens bestand darin, dass bei jedem einzelnen Versuche nur 1 g Pentasulfid sublimirt werden konnte. Bei allen unseren Versuchen, den Apparat für die Gewinnung grösserer Mengen in einer Operation geeignet zu machen, wurden die Ausbeuten an niedriger schmelzendem Sulfid viel geringer, sodass wir zum alten Apparat zurückkehren und zur Darstellung von mehr Material die Destillation eben häufig wiederholen mussten.

---

der Analyse ein ziemlich umständliches ist. Es zeigen aber sämmtliche, später ausgeführten Analysen des löslicheren Productes Fehler in derselben Richtung. Für die Anwesenheit einer Spur schwefelärmeren Sulfides spricht auch die Beobachtung, dass das niedriger schmelzende Sulfid mit wasserfreiem Ammoniak gelblich oder grünlich gefärbte Lösungen giebt, während sie beim höher schmelzenden farblos sind. Vergl. B. Hoffmann, Inaug.-Dissert. Berlin 1903: »Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorpentasulfid und Darstellung von Phosphorstickstoff, P_3N_5, S. 44—45.

Wie schon hervorgehoben wurde, zeigte das leichter lösliche Sulfid keinen scharfen Schmelzpunkt. Wir versuchten, ob sich nicht durch häufig wiederholtes, fractionirtes Krystallisiren einer grösseren Menge des Rohsublimates (etwa je 10 g) besser schmelzende Körper erhalten liessen. Das gelang nicht; die Erscheinungen beim Schmelzen waren bei allen Producten die gleichen. Sie seien hier mit denen beim gewöhnlichen Pentasulfid verglichen:

I. Gewöhnliches Sulfid:
200°: bräunlich;
240°: orange;
270°: gelbbraun;
273°: selbst nach längerer Zeit keine Schmelzung;
275—276°: beginnt zu schmelzen, es bildet sich eine rothbraune Flüssigkeit; nach längerer Temperaturconstanz bleibt nur noch eine schwache Trübung;
279°: klare Schmelze.

II. leichter lösliches Sulfid:
240°: rein gelb;
247°: die Krystalle sintern ein wenig;
253°: auch nach längerer Zeit noch nicht geschmolzen;
255°: der grösste Theil schmilzt; es bildet sich eine gelbbraune Flüssigkeit mit Krystallen am Boden, welche sich mit steigender Temperatur langsam auflösen;
276°: klare Schmelze[1]).

Der Umstand, dass Producte verschiedenster Darstellung auch nach wiederholtem fractionirten Krystallisiren sich beim Schmelzen vollständig gleich verhielten, liess uns wieder zweifelhaft werden, ob der unscharfe Schmelzpunkt und der bei 255° ungelöst bleibende Antheil wirklich nur auf beigemengtes, gewöhnliches Sulfid zurückzuführen sei. Wir benutzten daher ohne weiteres die im Laufe der Untersuchung erhaltenen Krystallfractionen zu weiteren Versuchen.

Von besonderer Bedeutung musste die Frage nach der Molekulargrösse der beiden Modificationen erscheinen. V. und C. Meyer[2]) haben die Dampfdichte des gewöhnlichen Pentasulfides zu 7.63 und 7.67 (berechnet für P_2S_5 ist 7.67) gefunden. Isambert[3]) erhielt später den Werth 8.00. Wir bestimmten die Molekulargrössen durch die Siedepunktserhöhung in Schwefelkohlenstofflösung; Schwefelkohlenstoff ist für das gewöhnliche Pentasulfid das relativ beste Lösungsmittel.

Wir untersuchten zunächst das gewöhnliche Sulfid in dem Landsberger-Riiber'schen Apparat[4]), wobei wir auf die Schwerlöslichkeit der Substanz besondere Rücksicht nehmen mussten.

---

[1]) Liess man die Substanz abkühlen und erstarren, so verhielt sie sich beim Wiederschmelzen genau wie vorher.

[2]) Diese Berichte 12, 610 [1879]. [3]) Compt. rend. 102, 1386 [1886].

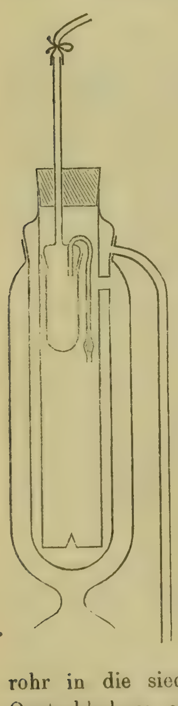
[4]) Diese Berichte 34, 1066 [1901].

Da die zu erwartende Siedepunktserhöhung nur einige Hundertstel Grade betragen konnte, so benutzten wir ein in $^1/_{100}{}^0$ getheiltes Beckmann'sches Thermometer, das bei Anwendung einer Lupe die Tausendstel mit aller Genauigkeit abzulesen gestattete. Durch fortgesetztes Klopfen wurde dem »Kleben« des Quecksilberfadens vorgebeugt.

Wie die ersten Versuche zeigten, war es nicht empfehlenswerth, mit abgewogenen Mengen Pentasulfid zu arbeiten, weil ihre vollständige Lösung zu lange Zeit erforderte. Wir zogen es darum vor, die Siedepunktserhöhung zu bestimmen, welche durch überschüssiges Sulfid bewirkt wurde. Die gelöste Menge Sulfid wurde bei jedem Versuche mit Hülfe des unten beschriebenen Filtrirapparates ermittelt.

Die Versuche verliefen folgendermaassen:

Sobald sich im oberen Theil des Riiber'schen Apparates soviel Schwefelkohlenstoff condensirt hatte, dass die Kugel des Thermometers ganz eintauchte, wurde die Temperatur alle 30 Secunden abgelesen. Es war ein regelmässiges Ansteigen des Quecksilberfadens zu beobachten, welches pro Minute ungefähr $^1/_{1000}{}^0$ betrug und wohl darauf zurückzuführen ist, dass die siedende Flüssigkeitssäule durch weitere Condensation von Schwefelkohlenstoff immer höher wird. Alsdann wurde ohne Unterbrechung des Siedens der das Thermometer tragende Stopfen gelüftet und ein Ueberschuss fein gepulverten Sulfides zugegeben; das erfolgte so schnell, dass keine oder nur eine einzige Temperaturbeobachtung ausfiel. Wie sich aus der Constanz der folgenden Ablesungen ergab, sättigten sich die Lösungen schnell, im Laufe von etwa 2 Minuten. Von da ab stieg die Siedetemperatur wieder langsam und gleichmässig. Nachdem noch einige Ablesungen gemacht waren, wurde an Stelle des Thermometers der kleine Apparat zur Löslichkeitsbestimmung (s. Figur) eingeführt, der wohl aus der Zeichnung ohne weiteres verständlich ist. Die untere Erweiterung an dem seitlichen Rohr trug etwas getrocknete Watte. Ueber das Ende des oberen Rohres war ein längerer, zunächst durch einen Quetschhahn verschlossener Gummischlauch geschoben. Der Apparat verblieb etwa 2 Minuten in der durch die Figur wiedergegebenen Stellung, bis er die Temperatur des Schwefelkohlenstoffdampfes angenommen hatte. Dann wurde er soweit gesenkt, dass das Filtrirrohr in die siedende Pentasulfidlösung eintauchte und nach Oeffnen des Quetschhahnes einige ccm der Lösung in das Röhrchen eingesaugt werden konnten. Nun wurde Stopfen und Filtrirapparat aus dem Siedegefäss herausgenommen und der die beiden Röhrchen tragende Schliff durch einen einfachen Glasstopfen ersetzt. Wägen der herauspipettirten Lösung und des



nach dem Eintrocknen bleibenden Rückstandes ergaben die Löslichkeit[1]). Wir bestimmten in allen Fällen den Schmelzpunkt des Rückstandes und fanden ihn stets gleich dem des angewandten Pentasulfides.

Es folgen die Beobachtungszahlen dreier Versuchsreihen (es wurde alle 30 Secunden abgelesen):

I. Abgelesene Siedetemperatur:

1.425^0 (reiner Schwefelkohlenstoff); 1.426; 1.426; 1.427; 1.428; 1.429; 1.429; 1.430* (0.3 g Sulfid eingeschüttet); — 1.450; 1.454; 1.455*; 1.455; 1.456; 1.456; 1.456; 1.456; 1.457.

In 2.827 g Lösung 0.0143 g Substanz (Löslichkeit 1 : 198).

Siedepunktserhöhung[2]): 0.025^0.

M = 482.

II. Abgelesene Siedetemperatur:

1.635^0 (reiner Schwefelkohlenstoff); 1.635; 1.636; 1.637; 1.637; 1.638; 1.639; 1.640* (0.3 g Sulfid eingeschüttet); — 1.661; 1.665; 1.666*; 1.666; 1.667; 1.668; 1.668; 1.669.

In 2.442 g Lösung 0.0120 g Substanz (Löslichkeit 1 : 202).

Siedepunktserhöhung: 0.026^0.

M = 449.

III. Abgelesene Siedetemperatur:

1.387^0 (reiner Schwefelkohlenstoff); 1.388; 1.388; 1.389; 1.389; 1.389; 1.390* (0.3 g Sulfid eingeschüttet); 1.395; 1.414; 1.415*; 1.415; 1.415; 1.416; 1.416; 1.416; 1.417.

In 1.864 g Lösung 0.0097 g Substanz (Löslichkeit 1 : 192).

Siedepunktserhöhung: 0.025^0.

M = 491.

Die in den drei Versuchen gefundenen Molekulargrössen sind also 482, 449 und 491. Für P_2S_5 berechnet sich 222, für P_4S_{10} 444.

Wenn man nun auch zu berücksichtigen hat, dass die gefundene Erhöhung von 0.026^0 ausserordentlich klein ist, so sind doch andererseits die Beobachtungen völlig glatt und einwandfrei verlaufen, ein schöner Beweis für die Vortrefflichkeit der Landsberger'schen Methode. Für die Formel P_2S_5 hätten an Stelle der abgelesenen Erhöhungen von 0.025^0, 0.026^0 und 0.025^0 die Werte 0.055^0, 0.054^0 und 0.056^0 gefunden werden müssen.

---

[1]) Die für die Löslichkeiten gefundenen Werthe müssen in Folge des nicht ganz zu vermeidenden Verdampfens von etwas Schwefelkohlenstoff beim Filtriren ein wenig zu gross sein. Dadurch erklärt sich auch, dass die Zahlen für M durchgehends etwas zu hoch gefunden wurden.

[2]) Die der Berechnung zu Grunde gelegten Siedetemperaturen sind durch * kenntlich gemacht.

Es ist damit bewiesen, dass dem gewöhnlichen sogenannten Phosphorpentasulfid in siedendem Schwefelkohlenstoff die Formel P_4S_{10} zukommt[1]). Auch im Molekül dieses Sulfides befindet sich also der in so zahlreichen anderen Verbindungen wiederkehrende Complex von vier Phosphoratomen.

Um sicher zu sein, dass das Sulfid, mit dem die obigen Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt wurden, die theoretische Zusammensetzung hatte, analysirten wir es:

0.2346 g Sbst.: 1.2320 g $BaSO_4$, 0.2395 g $Mg_2P_2O_7$.

P_2S_5. Ber. S 72.07, P 27.93.

Gef. » 72.10, » 27.80.

Die Bestimmung der Molekulargrösse des niedriger schmelzenden Sulfides bot keine experimentellen Schwierigkeiten, weil es ja viel leichter löslich ist als das gewöhnliche.

Zu den Versuchen diente derselbe Apparat wie beim P_4S_{10}. Nur wurde die Substanz hier in einem kleinen Becherchen aus dünner Platinfolie abgewogen und mit diesem in den siedenden Schwefelkohlenstoff geworfen. Die Auflösung erfolgte schnell bis auf einen kleinen, zu vernachlässigenden Rest, der beim heftigen Sieden des Schwefelkohlenstoffs an die Wandungen des Siedegefässes emporgeschleudert wurde. Der Siedepunkt der Lösung begann nach einigen Minuten sehr langsam zu fallen; naturgemäss, da ja die Lösung durch hinzucondensirten Schwefelkohlenstoff verdünnter wurde.

Nachstehend folgen die Bestimmungen, zu denen verschiedene Fractionen des leichter löslichen Sulfides verwendet wurden. Von jeder dieser Substanzen wurde gleichzeitig eine Analyse ausgeführt.

I. Molekulargewichtsbestimmung (Ablesung alle 30 Secunden):

Abgelesene Siedetemperatur:

2.524° (reiner Schwefelkohlenstoff); 2.525; 2.526; 2.527; 2.527; 2.528* (0.2164 g Sulfid eingeschüttet); — 2.611; 2.619; 2.620; 2.622*; 2.622; 2.622; 2.623.

0.2076 g Sbst.: 1.0875 g $BaSO_4$, 0.2123 g $Mg_2P_2O_7$.

P_2S_5. Ber. S 72.07, P 27.93.

Gef. » 71.92, » 28.49.

Gewicht des Lösungsmittels: 15.49 g. Siedepunktserhöhung: 0.094°.

M = 352.

[1]) Man könnte einwenden, es sei möglich, dass man bei grösserer Genauigkeit der Molekulargewichtsbestimmung nicht genau den Werth 444, sondern etwa eine Zahl zwischen 222 und 444, ähnlich wie bei dem leichter löslichen Sulfid (s. weiter unten) gefunden hätte. Das würde auf complicirtere Associationsvorgänge schliessen lassen, die aber unseres Wissens in Schwefelkohlenstofflösung noch nicht beobachtet worden sind. Die Annahme, dass die Molekulargrösse genau der Formel P_4S_{10} entspricht, hat daher zum mindesten eine grosse Wahrscheinlichkeit für sich.

II. Abgelesene Siedetemperatur:

1.601^0 (reiner Schwefelkohlenstoff); 1.601; 1.602; 1.602; 1.603; 1.603; .604* (0.2770 g Sulfid eingeschüttet): — 1.730; 1.741; 1.745*; 1.745; 1.745; .746; 1.746; 1.744.

0.1947 g Sbst.: 1.0203 g $BaSO_4$, 0.1933 g $Mg_2P_2O_7$.

P_2S_5. Ber. S 72.07, P 27.93.

Gef. » 71.85, » 28.29.

Gewicht des Lösungsmittels: 12.61 g. Siedepunktserhöhung: 0.141^0.

M = 369.

III. Abgelesene Siedetemperatur:

1.495^0 (reiner Schwefelkohlenstoff); 1.496; 1.496; 1.497; 1.497; 1.498; .499; 1.500* (0.2247 g Sulfid eingeschüttet); — 1.582; 1.590; 1.596; 1.600; .602; 1.603*; 1.603; 1.603.

0.2613 g Sbst.: 1.3638 g $BaSO_4$, 0.2657 g $Mg_2P_2O_7$.

P_2S_5. Ber. S 72.07, P 27.93.

Gef. » 71.66, » 28.33.

Gewicht des Lösungsmittels: 13.57 g. Siedepunktserhöhung: 0.103^0.

M = 356.

Es muss zunächst auffallen, wie gut die ermittelten Molekulargewichte mit einander übereinstimmen, obwohl die untersuchten Substanzen ganz verschiedenen Fractionen angehörten. Der gefundene Mittelwerth 359 passt allerdings weder auf P_2S_5, noch auf P_4S_{10}, für welche sich 222 bezw. 444 berechnet. Wie sich die Zahl 359 erklärt, muss vorläufig dahingestellt bleiben. Jedenfalls ist eine Erklärung nicht zulässig, die zunächst nahe liegt, dass nämlich das niedriger schmelzende Sulfid ein durch P_4S_{10} verunreinigtes P_2S_5 sei. Die gefundene Molekulargrösse nähert sich mehr 444 als 222; es müsste daher in dem Gemisch überwiegend P_4S_{10} vorhanden sein. Nach den oben dargestellten Löslichkeitsverhältnissen ist das aber ausgeschlossen.

Mit Sicherheit lässt sich nur sagen, dass das leichter lösliche Sulfid einen Körper enthält, dessen Molekulargrösse kleiner ist als P_4S_{10}.

Auf Grund der Molekulargewichtsbestimmungen und der Erscheinungen beim Schmelzen ist es wahrscheinlich, dass das untersuchte löslichere Sulfid noch nicht einheitlich ist, dass es aber durch fractionirtes Krystallisiren aus Schwefelkohlenstoff nicht weiter zerlegt werden kann. Auf einen Weg zu einer solchen Zerlegung weist die Beobachtung hin, dass beim Erhitzen auf 255^0 ein grosser Theil der Substanz schmilzt, ein anderer aber fest bleibt. Durch Trennung dieser beiden Theile von einander dürfte es wohl gelingen, Licht in die wahren Verhältnisse zu bringen. Dazu gehören aber grössere Substanzmengen, als wir sie bis jetzt unter den Händen hatten. Wir

werden über derartige Versuche später berichten. Unsere heutige Mittheilung sei mit einer Gegenüberstellung der Eigenschaften beider Phosphorsulfidmodificationen geschlossen:

	Gewöhnliches Pentasulfid	Leichter schmelzendes Pentasulfid
Darstellung	Durch wiederholtes Umkrystallisiren des Rohsulfides aus heissem Schwefelkohlenstoff.	Durch schnelle Condensation der Dämpfe des gewöhnlichen Sulfides, Auslaugen mit kaltem Schwefelkohlenstoff und Krystallisation der Lösung.
Aussehen	Hellgelbe Krystalle, an der Luft ziemlich beständig.	Weissliche Krystalle, an der Luft stark Schwefelwasserstoff entwickelnd.
Löslichkeit in siedend. Schwefelkohlenstoff	1 : 195	1 : 30[1])
Dichte	2.03	2.08
Schmelzpunkt	275—276°	Bei 255° grösstentheils, bei 275° ganz geschmolzen.
Molekulargew. in siedend. Schwefelkohlenstoff	444, d. h. P_4S_{10}.	ca. 360, d. h. zwischen P_2S_5 u. P_4S_{10}.

480. T. Amenomiya: Zur Constitution des Terpinens.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

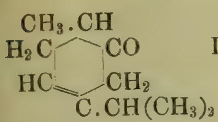
(Eingegangen am 26. Juli 1905.)

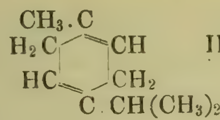
Ueber das Terpinen ist schon viel gearbeitet worden, ohne dass bisher nähere Schlüsse auf seine Constitution gezogen werden konnten. Das einzige krystallisirte Derivat des Terpinens, welches sich zum Abbau dieser Verbindung eignet, ist das Terpinennitrosit. Wallach[2]) hat durch Reduction desselben mit Natrium und Alkohol neben einem Amin ein ungesättigtes Keton $C_{10}H_{16}O$ erhalten, welches nach seiner Angabe von allen bekannten Ketonen $C_{10}H_{16}O$ verschieden ist. Aus diesem Ergebniss schloss Harries[3]), dass dasselbe kein α,β-unge-

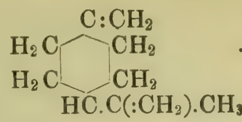
[1]) Die Lösung dieser Modification ist bei gleicher Concentration viel heller gelb als die des gewöhnlichen Sulfides, also von ihr unzweifelhaft physikalisch verschieden.

[2]) Ann. d. Chem. 313, 361 [1900]. [3]) Diese Berichte 35, 1169 [1902].

sättigtes Keton sein könnte und aller Wahrscheinlichkeit nach die Formel I haben müsste. Daraus liesse sich für das Terpinen selbst

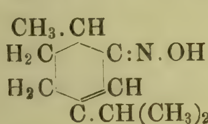
I. 

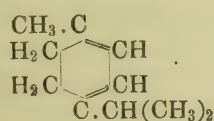
II. 

III. 

die Formel II eines $\varDelta^{1.4}$-*p*-Menthadiëns, die schon von v. Baeyer früher aufgestellt war, ableiten. Semmler[1]) glaubte hingegen aus dem Verhalten des Terpinennitrosits gegen Alkali darauf schliessen zu sollen, dass ihm die Formel II zukäme.

Ich habe in einer früheren kurzen Mittheilung[2]) gezeigt, dass Terpinennitrosit bei der Behandlung mit Salpetersäure in einen schön krystallisirten Körper $C_{10}H_{15}N_3O_6$, Terpinennitronitrosit, übergeht und nachgewiesen, dass in diesem Product eine bewegliche Nitrogruppe (wahrscheinlich als Nitrit .O.NO) vorhanden sein müsse. Reducirt man dieses Oxydationsproduct mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung und treibt nachher Wasserdampf hindurch, so erhält man einen krystallinischen Körper, der sich als Carvenonoxim (IV) identificiren liess.

IV. 

V. 

Hiernach könnte es scheinen, als wenn das Terpinen das zugehörige Carvenen (V) sein müsste. Indessen muss man berücksichtigen, dass durch die Behandlung des Terpinennitrits mit Salpetersäure eine Wanderung der Doppelbindung von $\varDelta^4$ nach $\varDelta^3$ vor sich gegangen sein kann.

Mit Sicherheit scheint aber dadurch doch bewiesen zu sein, dass eine Doppelbindung im Terpinen sich in $\varDelta^1$-Stellung befindet. Es wurde nun versucht, aus Terpinennitrosit selbst durch Reduction mit Zinkstaub in neutraler Lösung Carvenonoxim zu erhalten, um zu sehen, ob das Terpinennitrosit und der Körper $C_{10}H_{15}N_3O_6$ dasselbe Kohlenstoffgerüst in Bezug auf die Stellung der Doppelbindungen enthielten. Hierbei wurde in der That gefunden, dass auch aus Terpinennitrosit Carvenonoxim gewonnen werden kann. Indessen ist die Menge so gering, dass sie auch als ein Product der Umlagerung bei der Reduction angesehen werden könnte. Direct ist daher die Formel von Harries noch nicht umgestossen worden. Immerhin legt dieses Resultat den Versuch nahe, auf synthetischem Wege das Carvenen aus

[1]) Diese Berichte 34, 715 [1901]. [2]) Diese Berichte 38, 2022 [1905].

Carvenon zu bereiten[1]) und festzustellen, ob es mit dem Terpinen identisch ist.

Carvenon-oxim aus Terpinen-nitronitrosit.

Wenn 5 g Terpinennitronitrosit, 15 g Zinkstaub und 50 ccm 75-procentiger Alkohol zum Sieden erhitzt werden, so beginnt eine stürmische Reaction unter Entwickelung von Salpetrigsäuredämpfen. Nach einigen Minuten wird nochmals erhitzt und dann filtrirt. Beim Verdünnen des Filtrats mit Wasser wird ein Syrup abgeschieden, der nach einiger Zeit erstarrt. Derselbe wird mit Wasserdampf destillirt und das übergehende, krystallinisch erstarrende Oel gesammelt. Aus Methylalkohol umkrystallisirt, bildet es rhombische Prismen vom Schmp. 91—92°.

0.1238 g Sbst.: 0.3266 g CO_2, 0.1194 g H_2O. — 0.1361 g Sbst.: 0.3598 g CO_2, 0.1314 g H_2O. — 0.1511 g Sbst.: 10.8 ccm N (20°, 762.5 mm). — 0.1585 g Sbst.: 11.4 ccm N (21°, 706.4 mm).

$C_{10}H_{16}:N.OH$. Ber. C 71.82, H 10.20, N 8.39.
Gef. » 71.95, 72.10, » 10.79, 10.64, » 8.19, 8.19.

Das Product erschien in Krystallform und Eigenschaften identisch mit dem von Wallach[2]) beschriebenen Carvenon-oxim. Durch Zerlegen mit verdünnter Schwefelsäure wurde aus diesem Oxim ein nach Kümmel riechendes Keton erhalten, dessen Semicarbazon wie dasjenige des Carvenons bei 204° schmolz.

Carvenon aus Terpinen-nitrosit.

Wenn man in der angegebenen Weise Terpinennitrosit selbst reducirt, scheidet das Filtrat vom Zinkstaub auf Zusatz von Wasser kein krystallisirendes Product ab.

Deshalb wurde das Filtrat fast bis zur Trockne eingedampft und der harzartige Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Schüttelt man das Reactionsproduct nunmehr mit Aether aus und verdunstet den Letzteren, so bleibt ein farbloser Syrup zurück, aus dem mit Wasserdampf ein nach Kümmel riechendes Keton gewonnen werden kann, das durch seine Eigenschaften und den Schmelzpunkt des Semicarbazons als Carvenon identificirt wurde. Die Ausbeute war indessen sehr gering.

---

[1]) Vergl. Harries und Johnson, diese Berichte 38, 1832 [1905].
[2]) Ann. d. Chem. 277, 110 [1893]; 286, 129 [1895].

481. O. Doebner und L. Segelitz: Ueber Aethyl-äpfelsäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Halle.]

(Eingeg. am 18. Juli 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. J. Meisenheimer.)

Garzarolli von Thurnlackh[1]) hat im Jahre 1892 aus Chloral, Malonsäure und Eisessig γ-Trichlor-β-oxybuttersäure, $CCl_3.CH(OH).CH_2.COOH$ (Schmp. 118°), dargestellt, welche durch Erwärmen mit concentrirter Kalium- oder Baryum-Hydratlösung in Aepfelsäure, $COOH.CH(OH).CH_2.COOH$, übergeht. Da die Ausbeute an γ-Trichlor-β-oxybuttersäure und in Folge dessen an Aepfelsäure nach dieser Methode eine nur geringe ist, so haben wir versucht, statt des Eisessigs das von dem Einen von uns[2]) zur Condensation der Malonsäure mit Aldehyden wiederholt mit Erfolg angewandte Pyridin zur Anwendung zu bringen. Ein Condensationsversuch, mit Malonsäure, Chloral und Pyridin ausgeführt, verlief günstig, und wir haben daher diese Methode zur Ueberführung der Aethylmalonsäure mittels Chloral und Pyridin in die noch nicht bekannte β-Aethyl-äpfelsäure verwendet.

Condensation von Aethyl-malonsäure mit Chloral und Pyridin.

300 g der nach der Methode von Conrad[3]) hergestellten Aethylmalonsäure vom Schmp. 111.5° wurden mit einer äquimolekularen Menge frisch bereiteten Chlorals (335 g) condensirt, indem sie bei Gegenwart von überschüssigem Pyridin (600 g) etwa 7 Stunden auf dem Wasserbade an dem Rückflusskühler erhitzt wurden. Nach dieser Zeit war die lebhafte Entwickelung von Kohlensäure beendigt. Die Mischung wurde sodann in einer Retorte am absteigenden Kühler im Vacuum auf dem Wasserbade erwärmt und so der grössere Theil des Pyridins sowie das unveränderte Chloral entfernt. Der Rückstand wurde mit concentrirter Salzsäure in geringem Ueberschuss versetzt und dadurch das noch vorhandene Pyridin an Salzsäure gebunden und die α-Aethyl-β-oxy-γ-trichlorbuttersäure in Freiheit gesetzt. Durch mehrfaches Ausschütteln mit Aether und Abdestilliren des Aethers wurde die Säure als dicker, hellbrauner Syrup gewonnen. Weder Chloral noch Pyridin waren mehr nachzuweisen. Die Säure wurde in alkoholischer Lösung mit Thierkohle auf dem Wasserbade gekocht und die filtrirte Lösung im evacuirten Exsiccator sich überlassen. Nach längerer Zeit unter Eiskühlung schieden sich glas-

---

[1]) Garzarolli von Thurnlackh, Monatsh. für Chem. 12, 556—565.

[2]) Doebner, diese Berichte 33, 2140 [1900].

[3]) Conrad, Ann. d. Chem. 204, 134.

glänzende Krystalle aus. Durch wiederholtes Impfen des Syrups mit den Letzteren, Abpressen auf dem Thonteller und nachheriges Umkrystallisiren aus Chloroform gelang es, die Säure rein zu erhalten.

Die α-Aethyl-β-oxy-γ-trichlorbuttersäure, $CCl_3.CH(OH).CH(C_2H_5).COOH$, krystallisirt aus Chloroform in glasglänzenden, an den Enden abgestumpften Nadeln vom Schmp. 137°. Sie ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich, sehr leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Chloroform, Benzol und Eisessig, wenig in Petroläther.

0.0896 g Sbst.: 0.1001 g CO_2, 0.0315 g H_2O. — 0.1469 g Sbst.: 0.2686 g AgCl.

$C_6H_9O_3Cl_3$. Ber. C 30.57, H 3.82, Cl 45.22.
Gef. » 30.47, » 3.91, » 45.22.

Das Silbersalz, $C_6H_8O_3Cl_3Ag$, durch Fällung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat erhalten, ist ein weisses Pulver.

0.1310 g Sbst.: 0.0542 g AgCl.

$C_6H_8O_3Cl_3Ag$. Ber. Ag 31.53. Gef. Ag 31.15.

Das Baryumsalz, $(C_6H_8O_3Cl_3)_2Ba + 2H_2O$, wird erhalten durch Auflösen von Baryumcarbonat im Ueberschuss in der wässrigen Lösung der freien Säure und Verdunsten der wässrigen Lösung im evacuirten Exsiccator zur Trockne; es ist ein farbloses Pulver.

0.2608 g Sbst.: 0.0934 g $BaSO_4$. — 0.2420 g Sbst.: 0.0130 g H_2O.

$(C_6H_8O_3Cl_3)_2Ba + 2H_2O$. Ber. Ba 21.39, H_2O 5.60.
Gef. » 21.08, » 5.37.

Das Calciumsalz, $(C_6H_8O_3Cl_3)_2Ca + 2H_2O$, wird analog dem Baryumsalz erhalten als weisses Pulver.

0.1966 g Sbst.: 0.0198 g CaO, 0.0127 g H_2O.

$(C_6H_8O_3Cl_3)_2Ca + 2H_2O$. Ber. Ca 7.34, H_2O 6.61.
Gef. » 7.31, » 6.46.

Das Kupfersalz, $(C_6H_8O_3Cl_3)_2Cu + H_2O$, scheidet sich aus der stark im Vacuum eingeengten Lösung in blaugrünen Krystallaggregaten ab.

Zur Bestimmung des Kupfergehaltes wurde das Salz mit Natronlauge heiss gefällt und als CuO gewogen.

0.1802 g Sbst.: 0.0259 g CuO. — 0.2997 g Sbst.: 0.0098 g H_2O.

$(C_6H_8O_3Cl_3)_2Cu + H_2O$. Ber. Cu 11.55, H_2O 3.27.
Gef. » 11.48, » 3.27.

Methylester der Säure, $(C_6H_8O_3Cl_3).CH_3$.

Zur Darstellung des Methylesters der Trichlorsäure wurde Letztere in Methylalkohol gelöst und in die Lösung unter Eiskühlung trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Unter fortgesetztem Einleiten des Gases wurde dann die Flüssigkeit einige Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung wurde dann in Wasser gegossen, durch Zusatz von Natriumcarbonat neutralisirt und der Ester mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb der Ester als eine schwach gelb

gefärbte Krystallmasse, die zwischen Fliesspapier gepresst und durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol gereinigt wurde.

Der Ester ist durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet; er stellt strahlenförmig gruppirte Krystalle vom Schmp. 76° dar und ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Alkohol, Benzol.

α-Aethyl-β-oxy-γ-trichlorbuttersäure-methylester, $C_7H_{11}O_3Cl_3$.

0.1031 g Sbst.: 0.1267 g CO_2, 0.0418 g H_2O. — 0.1748 g Sbst.: 0.2999 g AgCl.

$C_7H_{11}O_3Cl_3$. Ber. C 33.67, H 4.41, Cl 42.69.
Gef. » 33.52, » 4.55, » 42.45.

β-Aethyl-äpfelsäure, $HOOC.CH(OH).\overset{C_2H_5}{\dot{C}H}.COOH$.

Die α-Aethyl-β-oxy-γ-trichlorbuttersäure wird durch Erwärmen mit 10-procentiger Kalilauge unter Abspaltung von Chlorkalium in β-Aethyläpfelsäure übergeführt, entsprechend der Gleichung:

$$CCl_3.CH(OH).CH(C_2H_5).COOH + 5KOH$$
$$= 3KCl + 3H_2O + KOOC.CH(OH).CH(C_2H_5).COOK.$$

25 g der Trichlorsäure wurden nach und nach in eine wässrige 10-procentige Kalilauge bei einer Temperatur von 70° eingetragen und etwa 1 Stunde erwärmt; die Flüssigkeit wurde dann so lange mit concentrirter Salzsäure versetzt, bis Tropäolinpapier eben geröthet wurde, und dann im Luftbade bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mehrfach mit Aether in der Wärme ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb als Rückstand eine hellgelbe Masse von syrupöser Consistenz, die selbst durch längere Eiskühlung nicht fest wurde. Erst als sie im evacuirten Exsiccator starker Kälte ausgesetzt wurde, begann sie allmählich zu erstarren und bildete eine spröde, nahezu weisse, amorphe Masse. Die Ausbeute an reiner Säure aus 25 g der Trichlorsäure betrug 17 g, also der Theorie entsprechend.

Die β-Aethyl-äpfelsäure ist durch ihr ausserordentlich geringes Krystallisationsvermögen charakterisirt. Alle Versuche, sie in wohlausgebildeten Krystallen zu erhalten, misslangen. Stets wurden nur blumenkohlartige Gebilde, selbst nach langer Aufbewahrung im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure, erhalten. Die β-Aethyläpfelsäure ist indess viel weniger hygroskopisch als die Aepfelsäure. Sie schmilzt bei 86—87° unter Zersetzung und ist leicht löslich in Alkohol und Wasser, auch in Aether, Chloroform, Benzol und Petroläther.

0.1432 g Sbst.: 0.2332 g CO_2, 0.0824 g H_2O. — 0.1196 g Sbst.: 0.1949 g CO_2, 0.0685 g H_2O.

$C_6H_{10}O_5$. Ber. C 44.44, H 6.17.
Gef. » 44.41, 44.44, » 6.39, 6.36.

Salze der β-Aethyl-äpfelsäure[1]).

Die Alkalisalze der Säure sind in Wasser leicht löslich, ebenso die Salze der alkalischen Erdmetalle. Dieselben wurden durch Kochen der wässrigen Lösungen der Säure mit den Carbonaten der Erdmetalle und Eindampfen der filtrirten Lösung erhalten. Das Silbersalz und Bleisalz sind schwer löslich und wurden aus der Lösung des Natriumsalzes mit Bleinitrat beziehungsweise Silbernitrat erhalten. Das Zinksalz wurde durch Erwärmen der wässrigen Lösung der Säure mit überschüssigem Zinkcarbonat und Fällen der filtrirten und durch Eindampfen concentrirten Lösung mit absolutem Alkohol erhalten, ebenso das Kupfersalz.

Einige Salze der β-Aethyläpfelsäure lieferten bei der Analyse folgende Zahlen:

Silbersalz, $C_6H_8O_5Ag_2 + 2^1/_2 H_2O$, farbloses Pulver.

0.1008 g Sbst.: 0.0106 g H_2O, 0.0515 g Ag (durch Glühen). — 0.2259 g Sbst.: 0.0239 g H_2O (Krystallwasser), 0.1540 g AgCl.

Ber. H_2O 10.69, Ag 51.31.
Gef. » 10.52, 10.58, » 51.09, 51.30.

Bleisalz, $C_6H_8O_5Pb + H_2O$, weisses Pulver, wurde in Salpetersäure gelöst und durch Schwefelsäure und Alkohol gefällt.

0.1268 g Sbst.: 0.0059 g H_2O, 0.0991 g $PbSO_4$. — 0.1686 g Sbst.: 0.0078 g H_2O, 0.1325 g $PbSO_4$.

Ber. H_2O 4.68, Pb 53.77.
Gef. » 4.65, 4.63, » 53.39, 53.69.

Kupfersalz, $C_6H_8O_5Cu + 1^1/_2 H_2O$.

0.1139 g Sbst.: 0.0122 g H_2O, 0.0358 g CuO. — 0.0633 g Sbst.: 0.0069 g H_2O, 0.0200 g CuO.

Ber. H_2O 10.77, Cu 25.38.
Gef. » 10.71, 10.90, » 25.11, 25.2.

Zinksalz, $C_6H_8O_5Zn + 1^1/_2 H_2O$.

0.0885 g Sbst.: 0.0096 g H_2O, 0.0284 g ZnO. — 0.0832 g Sbst.: 0.0088 g H_2O, 0.0206 g ZnO.

Ber. H_2O 10.70, Zn 25.91.
Gef. » 10.85, 10.58, » 25.78, 25.69.

---

[1]) Als diese Arbeit bereits beendet war, veröffentlichten Fr. Fichter und Max Goldhaber (diese Berichte 37, 2382 [1904]) die Mittheilung, dass sie durch Reduction des Aethyl-oxal-essigesters*) mit Aluminiumamalgam einen Aethyläpfelsäureester erhielten, der, mit Natronlauge verseift, eine Aethyläpfelsäure vom Schmp. 133—134° lieferte. Dieselbe ist jedenfalls von der von uns erhaltenen verschieden.

*) W. Wislicenus und Arnold, Ann. d. Chem. 246, 337 [1888].

Umwandelung der β-Aethyl-äpfelsäure in Aethyl-maleïnsäure.

Erhitzt man die β-Aethyläpfelsäure im Siedekolben, so geht bei etwa 200° ein in der gut gekühlten Vorlage sich zu einer syrupösen Flüssigkeit condensirendes Destillat über, während im Siedekolben nur ein sehr geringer verkohlter Rückstand bleibt. Beim Aufbewahren des Destillats im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure erstarrt dasselbe krystallinisch. Die Krystalle wurden zwischen Fliesspapier abgepresst und aus Chloroform mehrfach umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der Substanz, welche als eine ausgesprochene Säure sich documentirte, lag bei 100°. Dieselbe ist in Wasser leicht löslich und erwies sich als identisch mit der Aethyl-maleïnsäure[1]):

$$\begin{array}{l} CH_3.CH_2.C.COOH \\ \qquad\quad\;\; \ddot{}\\ \qquad\quad\;\; CH.COOH \end{array}$$

Die Analyse der Aethylmaleïnsäure lieferte die ihrer Zusammensetzung entsprechenden Zahlen:

0.0902 g Sbst.: 0.1651 g CO_2, 0.0456 g H_2O. — 0.1072 g Sbst.: 0.1961 g CO_2, 0.0551 g H_2O.

$C_6H_8O_4$.	Ber. C	50.00,	H 5.56.
	Gef. »	49.92, 49.89,	» 5.61, 5.71.

Von der isomeren Aethylfumarsäure[2]), welche bei 193° schmilzt, ist sie durchaus verschieden.

---

482. O. Doebner und M. Kersten: Ueber β-Benzyl-äpfelsäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Halle.]

(Eingeg. am 18. Juli 1905; mitgeth. in d. Sitzung v. Hrn. J. Meisenheimer.)

Die Darstellung der β-Benzyläpfelsäure erfolgte nach dem analogen Verfahren, wie es in der vorherigen Abhandlung bezüglich der β-Aethyläpfelsäure mitgetheilt wurde, indem zuerst Chloral mit Benzylmalonsäure und Pyridin zu γ-Trichlor-β-oxy-α-benzylbuttersäure condensirt wurde nach der Gleichung:

$$CCl_3.CHO + C_6H_5.CH_2.CH<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$$

$$= CCl_3.CH<\begin{matrix}OH \quad CH_2.C_6H_5\\ \qquad\quad\;\; \dot{}\\ \text{———}CH.COOH\end{matrix} + CO_2,$$

[1]) Fittig und Fränkel, Ann. d. Chem. 255, 33.

[2]) Bischoff, diese Berichte 24, 2018 [1891].

und Letztere mittels 10-procentiger Kalilauge in der Wärme in β-Benzyläpfelsäure (und Chlorkalium) umgewandelt wurde:

$$\overset{OH}{\underset{\cdot}{}}\quad CCl_3.\overset{OH}{CH}-\overset{CH_2.C_6H_5}{CH}-COOH + 5KOH = KOOC.\overset{OH}{CH}-\overset{CH_2.C_6H_5}{CH}-COOK + 3KCl.$$

Die Benzylmalonsäure wurde nach dem Verfahren von Fittig und Röders[1]) erhalten, indem gleiche Mol-Gew. Malonsäureäthylester und Natriumäthylat, in absolutem Alkohol gelöst, mit 1 Mol-Gew. Benzylchlorid versetzt wurden. Die sofort unter Erwärmung eintretende Reaction wurde durch Abkühlung gemässigt und dann das Reactionsproduct einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Durch wiederholte Fractionirung unter vermindertem Druck wurde der Benzylmalonsäureester als eine unter 12 mm Druck bei 169° siedende Flüssigkeit rein erhalten. Als Nebenproduct entsteht hierbei stets etwas Dibenzyl-malonsäureester, wodurch die Ausbeute des Monobenzylmalonsäureesters verringert wird.

Behufs Darstellung der Benzylmalonsäure wurde der Ester mit concentrirter Kalilauge verseift und die Säure durch die berechnete Menge concentrirter Salzsäure in Freiheit gesetzt. Die Benzylmalonsäure wurde in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und der vom Aether befreite Rückstand mehrfach aus Benzol umkrystallisirt. Die reine Säure zeigte den Schmp. 117°.

Condensation der Benzyl-malonsäure mit Chloral.

Aequimolekulare Mengen Benzylmalonsäure und Chloral wurden mit überschüssigem Pyridin (dem doppelten Gewichte der angewandten Benzylmalonsäure) versetzt und etwa 6 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade bei 60—70° erwärmt. Nach dieser Zeit war die Entwickelung von Kohlensäure beendet. Das überschüssige Chloral und Pyridin wurden im Vacuum abdestillirt, der Rückstand mit concentrirter Salzsäure neutralisirt zur Bindung des Pyridins und mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb die γ-Trichlor-β-oxy-α-benzylbuttersäure neben etwas Hydrozimmtsäure und unveränderter Benzylmalonsäure. Durch Schütteln mit Petroläther wurde die Hydrozimmtsäure entfernt; der Rückstand wurde in Ammoniak gelöst und durch Zusatz von verdünnter Salpetersäure die Trichlorsäure ausgefällt, während die Benzylmalonsäure in Lösung blieb. Erst durch wiederholtes Lösen der Trichlorsäure in Alkohol und Ausfällen durch heisses Wasser gelingt es, sie rein zu erhalten.

γ-Trichlor-β-oxy-α-benzylbuttersäure.

Die Säure, wenn sie aus alkoholischer Lösung durch Wasser gefällt wird, bildet glänzende, weisse Blättchen vom Schmp. 182°. Sie

[1]) Fittig und Röders, Ann. d. Chem. 256, 91.

ist in Wasser und Petroläther schwer löslich, leicht dagegen in absolutem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig.

0.1975 g Sbst.: 0.3207 g CO_2, 0.0660 g H_2O. — 0.1754 g Sbst.: 0.2546 g AgCl.

$C_{11}H_{11}O_3Cl_3$. Ber. C 44.37, Cl 35.75.
Gef. » 44.29, » 35.89.

Von den Salzen der Trichlorsäure sind die Alkalisalze und diejenigen der alkalischen Erden in Wasser leicht löslich. Analysirt wurden das Silber-, Blei- und Kupfer-Salz, welche in Wasser schwer löslich sind und daher aus der Lösung des Ammoniumsalzes der Säure durch die concentrirten Lösungen des Silbernitrats, Bleiacetats und Kupferchlorids gefällt wurden.

Das Silbersalz, $C_{11}H_{10}O_3Cl_3Ag$, ist ein weisses Pulver; der Silbergehalt wurde als Chlorsilber bestimmt durch Auflösen der gewogenen Menge des Silbersalzes in verdünnter Salpetersäure und Fällen des Silbers durch Salzsäure in der Siedehitze.

0.1568 g Sbst.: 0.0559 g AgCl.

Ber. Ag 26.69. Gef. Ag 26.45.

Die Bestimmung des Chlorgehaltes des Silbersalzes erfolgte nach der Methode von Carius durch Zerstörung der Substanz im Bombenrohr mittels rauchender Salpetersäure bei Gegenwart von Silbernitrat.

0.1379 g Sbst.: 0.1459 g AgCl.

Ber. Cl 26.30. Gef. Cl 26.15.

Das Bleisalz, $(C_{11}H_{10}O_3Cl_3)_2Pb$, ist ein weisses Pulver.

0.1893 g Sbst.: 0.0715 g $PbSO_4$. — 0.1907 g Sbst.: 0.2043 g AgCl.

Ber. Pb 25.90, Cl 26.63.
Gef. » 25.81, » 26.49.

Das Kupfersalz, $(C_{11}H_{10}O_3Cl_3)_2Cu + H_2O$, bildet ein hellgrünes Pulver. Der Kupfergehalt wurde bestimmt als Kupfersulfür durch Fällen des Chlorids mit Schwefelwasserstoff und Glühen des Kupfersulfürs im Wasserstoffstrom.

0.1739 g Sbst.: 0.0212 g Cu_2S. — 0.2534 g Sbst.: 0.0069 g H_2O. — 0.2012 g Sbst.: 0.2556 g AgCl.

Ber. Cu 9.83, H_2O 2.67, Cl 31.53.
Gef. » 9.72, » 2.73, » 31.41.

β-Benzyl-äpfelsäure, $\overset{CH_2.C_6H_5}{\text{HOOC.CH(OH).}\dot{C}\text{H.COOH}}$.

Die Umwandelung der γ-Trichlor-β-oxy-α-benzylbuttersäure in die β-Benzyläpfelsäure erfolgte durch Erwärmen der Trichlorsäure (1 Mol.) mit 10-procentiger Kalilauge (5 Mol. KOH) auf dem Wasserbade.

Die Lösung des β-benzyläpfelsauren Kaliums wurde mit concentrirter Salzsäure versetzt, bis Tropäolinpapier eben geröthet wurde. Die auf diese Weise in Freiheit gesetzte Benzyläpfelsäure wurde in viel Aether aufge-

nommen, die ätherische Lösung mit entwässertem Glaubersalz getrocknet, hierauf der Aether abdestillirt. Der ölige Rückstand erstarrte nach einiger Zeit zu einer weissen, festen Masse.

Die so erhaltene Benzyläpfelsäure wurde aus einer Mischung von Aether und Petroläther umkrystallisirt und so als ein fein krystallinisches Pulver vom Schmp. 155° erhalten. Sie ist in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Benzol leicht löslich, schwer löslich dagegen in Petroläther.

0.1698 g Sbst.: 0.3660 g CO_2, 0.0833 g H_2O.

$C_{11}H_{12}O_5$. Ber. C 58.90, H 5.41.
Gef. » 58.79, » 5.50.

Salze der β-Benzyl-äpfelsäure.

Das Silbersalz, $C_{11}H_{10}O_5Ag_2$, wurde aus der wässrigen Lösung der Säure durch genaues Neutralisiren mit Ammoniak und Fällen mit der berechneten Menge Silbernitratlösung als weisses Pulver erhalten und in einem evacuirten Raum getrocknet.

0.1376 g Sbst.: 0.0677 g Ag.

$C_{11}H_{10}O_5Ag_2$. Ber. Ag 49.29. Gef. Ag 49.18.

Das Bleisalz, $C_{11}H_{10}O_5Pb + H_2O$, wurde aus der Lösung des Ammoniumsalzes durch eine Lösung von Bleiacetat gefällt als weisser, flockiger Niederschlag. 0.2037 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0.0081 g H_2O und lieferten durch Fällen mit verdünnter Schwefelsäure und Alkohol 0.1373 g $PbSO_4$.

$C_{11}H_{10}O_5Pb + H_2O$. Ber. H_2O 4.03, Pb 46.28.
Gef. » 3.97, » 46.03.

Das Kupfersalz, $C_{11}H_{10}O_5Cu + 1^1/_2 H_2O$, wurde durch Digeriren einer Lösung der freien Säure mit überschüssigem Kupfercarbonat hergestellt. Nach dem Abfiltriren des unzersetzten Kupfercarbonats wurde das Filtrat bis zur beginnenden Krystallhaut eingedampft und der weiteren Krystallisation überlassen. Das Salz bildet wohl ausgebildete blaue Krystalle.

0.1754 g verloren bei 100° 0.0149 g H_2O und lieferten durch Glühen mit Salpetersäure 0.0445 g CuO.

$C_{11}H_{10}O_5Cu + 1^1/_2 H_2O$. Ber. H_2O 8.64, Cu 20.34.
Gef. » 8.53, » 20.29.

Die Salze der Erdalkalimetalle mit der β-Benzyläpfelsäure sind in heissem Wasser mittelschwer löslich, bleiben daher beim Kochen der wässrigen Lösung der Säure mit den Carbonaten der Metalle zum Theil im Niederschlag; aus der heiss filtrirten Lösung scheiden sie sich nur zum kleinen Theil beim Erkalten aus; indess werden die Salze durch Impfen der erkalteten, übersättigten Lösungen mit einer kleinen Menge des Salzes zur Ausscheidung gebracht. Dieselben sind krystallinisch und frei von Krystallwasser.

Calciumsalz, $C_{11}H_{10}O_5Ca$.

0.1753 g Sbst.: 0.0371 g CaO. — 0.1576 g Sbst.: 0.0337 g CaO.

$C_{11}H_{10}O_5Ca$. Ber. Ca 15.26. Gef. Ca 15.13, 15.29.

Baryumsalz, $C_{11}H_{10}O_5Ba$.

0.1468 g Sbst.: 0.0952 g $BaSO_4$. — 0.1911 g Sbst.: 0.1237 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{10}O_5Ba$. Ber. Ba 38.22. Gef. Ba 38.17, 38.09.

Strontiumsalz, $C_{11}H_{10}O_5Sr$.

0.1766 g Sbst.: 0.1312 g $SrSO_4$. — 0.1589 g Sbst.: 0.11.86 g $SrSO_4$.

$C_{11}H_{10}O_5Sr$. Ber. Sr 35.61. Gef. Sr 35.46, 35.59.

Phenyl-itaconsäure, $C_6H_5.CH:C.COOH$
$H_2C.COOH$.

Es war zu erwarten, dass bei der trocknen Destillation der β-Benzyläpfelsäure unter Abspaltung von Wasser eine der Maleïn- resp. Fumar-Säure homologe Säure entstehen würde. Um dies zu prüfen, haben wir feste β-Benzyläpfelsäure in einem Fractionirkolben schnell auf 200° erhitzt. Es gingen gelbe Dämpfe über, die sich in der Vorlage zu einer gelblichen Flüssigkeit verdichteten, die bald zu einer festen Masse erstarrte. Um etwa gebildetes Anhydrid der erwarteten Säure in die Säure selbst überzuführen, erwärmten wir das Destillat einige Zeit unter Zusatz von etwas Wasser auf dem Wasserbade und schüttelten nach dem Erkalten mit Aether aus. Durch Versetzen mit Petroläther wurde aus der ätherischen Lösung ein weisser Körper ausgefällt, der bei der Analyse die Zusammensetzung $C_{11}H_{10}O_4$ ergab, also sich durch den Mindergehalt der Elemente eines Moleküls Wasser von der Benzyläpfelsäure, $C_{11}H_{12}O_5$, unterschied. Da nun die Verbindung durch ihre Fähigkeit, leicht Brom zu addiren, sich als eine ungesättigte erwies, konnte es sich nur um eine der von Fittig und Arthur Brooke[1]) eingehend untersuchten vier isomeren ungesättigten Säuren: Phenylitaconsäure, Phenylcitraconsäure, Phenylmesaconsäure und Phenylaticonsäure handeln.

Da Doebner und Segelitz[2]) durch schnelles Erhitzen der β-Aethyläpfelsäure auf 200° Aethylmaleïnsäure erhalten hatten, so war es wahrscheinlich, dass aus der β-Benzyläpfelsäure unter denselben Bedingungen Benzylmaleïnsäure (Phenylcitraconsäure) nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH(OH).COOH \\ | \\ CH(CH_2.C_6H_5).COOH \end{array} = H_2O + \begin{array}{r} HC.COOH \\ \| \\ C_6H_5.CH_2.C.COOH \end{array}$$

entstehen würde. Die durch trockne Destillation der β-Benzyläpfelsäure erhaltene Säure zeigte jedoch nicht den Schmelzpunkt der Phenylcitraconsäure, 105—108°, sondern den der Phenylitaconsäure, 180°, mit der sie auch in ihren sonstigen Eigenschaften übereinstimmte,

[1]) Ann. d. Chem. 205, 19. [2]) Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

besonders in den Löslichkeitsverhältnissen. Die Phenylitaconsäure hat die Structur

$$C_6H_5.CH:C.COOH$$
$$H_2\dot{C}.COOH$$,

entsteht also aus der isomeren Phenylcitraconsäure durch eine Verschiebung der Doppelbindung. Da nun die Umlagerung der Phenylcitraconsäure resp. des Anhydrids derselben in die Phenylitaconsäure resp. in deren Anhydrid leicht stattfindet[1]), so ist das Auftreten der Phenylitaconsäure anstatt der erwarteten Phenylcitraconsäure leicht erklärlich, indem die wahrscheinlich zunächst entstehende Phenylcitraconsäure sich in die isomere Phenylitaconsäure umlagert.

Analyse der Phenylitaconsäure.

0.0934 g Sbst.: 0.2183 g CO_2, 0.0401 g H_2O. — 0.0896 g Sbst.: 0.2099 g CO_2, 0.0397 g H_2O.

$C_{11}H_{10}O_4$. Ber. C 64.01, H 4.90.
Gef. » 63.75, 63.89, » 4.81, 4.97.

---

483. C. N. Riiber: Ueber die Bildung isomerer Hydrocinnamyliden-essigsäuren.

(Eingegangen am 28. Juli 1905.)

Die drei theoretisch möglichen, structurisomeren Hydrocinnamylidenessigsäuren, nämlich diejenigen, welche den Formeln $C_6H_5.CH:CH.CH_2.CH_2.COOH$, $C_6H_5.CH_2.CH:CH.CH_2.COOH$ und $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH:CH.COOH$ entsprechen, sind alle schon lange bekannt; dagegen sind raumisomere Säuren dieser Gruppe noch nicht aufgefunden worden.

Die 1.4-Hydrocinnamyliden-essigsäure (α-Phenyl-β-buten-δ-carbonsäure), Schmp. 31°, ist zuerst von Perkin[2]) durch Reduction der gewöhnlichen Cinnamylidenessigsäure dargestellt und später von Baeyer und Jackson[3]), sowie von Fittig, Mayer[4]) und Hoffmann[5]) näher untersucht worden. Ihres Verhaltens wegen, durch vorsichtige Oxydation eine Dioxysäure zu geben, die leicht in ein γ-Lacton übergeht, sowie weil sie beim Kochen mit Natronlauge in eine α,β-ungesättigte Säure übergeführt wird, gab Fittig dieser Säure die genannte Constitution als β,γ-ungesättigte Säure. Diese finde ich durch oxy-

---

[1]) loc. cit. 205, 30.
[2]) Journ. Chem. Soc. 1877, 792.
[3]) Diese Berichte 13, 122 [1880].
[4]) Ann. d. Chem. 268, 51 [1892].
[5]) Ann. d. Chem. 283, 308 [1894].

dative Spaltung des Esters mittels Kaliumpermanganat bestätigt, denn als Spaltungsproducte entstehen Phenylessigsäure und Malonsäure:

$$C_6H_5.CH_2.CH:CH.CH_2.COOH + 4O = C_6H_5.CH_2.COOH + CH_2(COOH)_2.$$

Wie ich gefunden habe, entsteht dieselbe Säure bei der Reduction der Allocinnamylidenessigsäure mit Natriumamalgam und zwar in quantitativer Ausbeute.

Die 3.4-Hydrocinnamyliden-essigsäure (δ-Phenyl-α-buten-α-carbonsäure), Schmp. 104°, wurde zuerst von Fittig und Hoffmann[1]) durch Einwirkung von Natronlauge auf die 1.4-Hydrosäure erhalten, wie oben erwähnt, indem sich die doppelte Bindung in bekannter Weise nach der Carboxylgruppe verschiebt. Dieselben Forscher erhielten sie auch (l. c.) durch die trockne Destillation der Phenyl-β-oxyvaleriansäure, sowie durch Kochen der Phenyl-β-bromvaleriansäure mit Wasser. Später ist sie von E. Fischer und Hoffa[2]) durch die Oxydation des entsprechenden Aldehyds erhalten worden. Ihre Constitution ist von Fittig aufgestellt auf Grund ihrer Darstellungsweise und der Unfähigkeit der entsprechenden Dioxysäure zur Lactonbildung. Auch in diesem Falle finde ich sie durch die oxydative Spaltung bestätigt, da hierdurch in glatter Weise Hydrozimmtsäure und Oxalsäure entstehen:

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH:CH.COOH + 4O = C_6H_5.CH_2.CH_2.COOH + (COOH)_2.$$

Dieselbe Hydrosäure bildet sich leicht, wenn man Phenyl-β-chlorvaleriansäure mit alkoholischer Kalilauge behandelt.

Wenn man von den beiden bekannten Hydrocinnamylidenmalonsäuren ein Molekül Kohlensäure abspaltet, bekommt man eine Hydroessigsäure, und zwar sollte man warten, dass aus der 1.4-Hydromalonsäure die 1.4-Hydroessigsäure entstehe, und aus der 3.4-Hydromalonsäure die entsprechende 3.4-Hydroessigsäure sich bilde. Bei der 1.4-Hydromalonsäure ist dies auch wirklich der Fall, indem die oben beschriebene, bei 31° schmelzende Säure immer entsteht, welche Methode der Abspaltung der Kohlensäure man auch wählt. So kann man z. B. die Malonsäure einfach einige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzen, wodurch die Kohlensäure abgegeben wird, oder noch besser die Säure unter stark vermindertem Drucke trocken destilliren. Das Schmelzen der genannten Säuren mit Chinolin und Pyridin giebt ebenfalls dasselbe Resultat. Auch ein genügend langes Kochen der Hydromalonsäure mit den verschiedensten Lösungsmitteln, wie Wasser, verdünnten Säuren, Benzol und Chloroform, führt zu demselben Endproduct.

---

[1]) Ann. d. Chem. 283. 310 [1894]. [2]) Diese Berichte 31, 1994 [1898].

Dagegen entsteht in unerwarteter Weise aus der 3.4-Hydromalonsäure immer die 1.4-Hydroessigsäure, welches der oben genannten Mittel zur Abspaltung man auch benutzt. (Nur beim Kochen der 3.4-Säure mit Wasser habe ich neben grossen Mengen 1.4-Säure auch die 3.4-Säure, allerdings in sehr geringen Mengen, fassen können.) Man hat also hier einen unerwarteten Fall der Verschiebung der doppelten Bindung bei einer Kohlensäureabspaltung.

Besonders beachtenswerth sind hier die näheren Umstände, wenn man die 1.4-Hydromalonsäure mit Lösungsmitteln, wie Wasser oder Benzol, kocht. Wie ich früher mitgetheilt habe[1]), wird in diesem Falle zuerst, bevor die Kohlensäure abgespalten wird, die doppelte Bindung nach der Carboxylgruppe verschoben, sodass die 3.4-Hydromalonsäure entsteht, dann wird, wie ich jetzt bewiesen habe, bei der Kohlensäureabspaltung die doppelte Bindung in entgegengesetzter Richtung verschoben, indem das wandernde Wasserstoffatom seinen ursprünglichen Platz einnimmt.

$$C_6H_5.CH_2.CH:CH.CH(COOH)_2 \longrightarrow C_6H_5.CH_2.CH_2.CH:C(COOH)_2$$
$$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH:C(COOH)_2 \longrightarrow C_6H_5.CH_2.CH:CH.CH_2.COOH.$$

Man könnte sich nun denken, dass primär die 3.4-Hydroessigsäure gebildet wird und diese dann weiter durch die Hitze oder das Lösungsmittel in die 1.4-Hydrosäure umgewandelt wird. Directe Versuche mit der 3.4-Hydroessigsäure haben aber ergeben, dass sowohl das Kochen mit den genannten Lösungsmitteln in derselben Zeit, wie bei dem oben erwähnten Versuche, als das Erhitzen für sich oder mit Chinolin oder Pyridin ohne Wirkung sind. Der zweite Uebergang der Doppelbindung von der α,β- in die β,γ-Stellung geschieht also nicht nach der Kohlensäureabspaltung; vor dieser Abspaltung kann eine solche Verschiebung auch nicht stattfinden; denn, wie oben erwähnt, bewirkt das Lösungsmittel eben eine entgegengesetzte Verschiebung; ein Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Malonsäuren kann in diesem Falle die Sache nicht erklären; es bleibt dann nur die einzige Möglichkeit übrig, dass die genannte Verschiebung während der Kohlensäureabspaltung stattfindet. Dass es sich aber hier nicht um eine specifische Wirkung der Kohlensäure handelt, geht daraus hervor, dass das Schmelzen eines Gemisches von 3.4-Hydroessigsäure und gewöhnlicher Malonsäure, die ja in Essigsäure und Kohlensäure zerfällt, keine Verschiebung bewirkt.

Fittig und Hoffmann[2]) haben die Einwirkung der Natronlauge auf die 1.4-Hydrocinnamylidenessigsäure (Schmp. 31°) untersucht und aus dem Reactionsgemische zwei Säuren isolirt, nämlich die 3.4-Hy-

[1]) Diese Berichte 37, 3120 [1904]. [2]) Ann. d. Chem. 283, 308, 317.

drocinnamylidenessigsäure und die Phenyl-β-oxyvaleriansäure. Sie nehmen weiter an, dass unverändert gebliebene 1.4-Hydrosäure sich in der Mutterlauge befindet, haben sie aber nicht isolirt und identificirt. Ich bin bei der Wiederholung dieser Versuche insofern zu einem anderen Resultat gekommen, als ich ausser den beiden genannten Säuren, die Fittig und Hoffmann isolirt haben, noch die (bei 90° schmelzende) 1.2-Hydrosäure in nicht unbedeutenden Mengen gefunden habe. Durch die Einwirkung der Natronlauge in der Hitze hat also die doppelte Bindung sich nicht nur nach der Carboxylgruppe, sondern auch in entgegengesetzter Richtung verschoben:

$$C_6H_5.CH_2.CH:CH.CH_2.COOH$$

$$\downarrow \qquad\qquad \downarrow$$

$$C_6H_5.CH:CH.CH_2.CH_2.COOH \qquad C_6H_5.CH_2.CH_2.CH:CH.COOH.$$

Weiter habe ich in dem Reactionsgemisch die gewöhnliche, bei 31° schmelzende 1.4-Hydrosäure nicht finden können, und es muss daher als zweifelhaft bezeichnet werden, ob sie überhaupt darin stecke; dagegen habe ich eine neue, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige, ungesättigte Säure von der Formel $C_{11}H_{12}O_2$ isolirt, die vielleicht eine isomere 1.4-Hydrosäure ist; Näheres hierüber werde ich später mittheilen.

Die oben erwähnte 1.2-Hydrocinnamyliden-essigsäure (α-Phenyl-α-buten-δ-carbonsäure), Schmp. 90°, wurde vor einigen Jahren von Fichter und Bauer[1]) von der δ-Phenyl-δ-valerolacton-γ-carbonsäure aus durch trockne Destillation oder Kochen mit Wasser erhalten. Ihre Constitution gründen die genannten Forscher (loc. cit.) u. a. auf die Weise ihrer Bildung, bei welcher Benzalglutarsäure als Nebenproduct entsteht. Auch bei dieser Säure lässt sich ihre Constitution durch oxydative Spaltung bestätigen, da bei geeigneten Versuchsverhältnissen Benzoësäure und Bernsteinsäure entstehen:

$$C_6H_5.CH:CH.CH_2.CH_2.COOH + 4\,O$$
$$= C_6H_5.COOH + (CH_2.COOH)_2.$$

Experimentelles.

Darstellung der Cinnamyliden-essigsäure.

Nach W. Hinrichsen[2]) lassen die bisher bekannten Darstellungsweisen dieser Säure an Ausbeute zu wünschen übrig. Meinen Erfahrungen nach liegt die Ursache in dem Auftreten harziger und schmieriger Polymerisationsproducte, die das Auskrystallisiren der Säure erschweren. Steht aber eine Quecksilberpumpe zur Verfügung, so

---

[1]) Diese Berichte 31, 2002 [1898]. [2]) Ann. d. Chem. 336, 196 [1904].

kann man die Säure durch Sublimation der Cinnamylidenmalonsäure unter stark vermindertem Druck in guter Ausbeute erhalten, da durch dieses Verfahren die Polymerisationsproducte in dem Sublimationskolben zurückbleiben. Da nun die Cinnamylidenmalonsäure, wie ich früher gezeigt habe[1]), in quantitativer Ausbeute aus Zimmtaldehyd und Malonsäure bei der Gegenwart von Chinolin erhältlich ist, so empfiehlt sich dieser Weg für die präparative Darstellung dieser Säure. Man verfährt wie folgt:

Ein Anschütz-Kolben mit 10—20 g Cinnamylidenmalonsäure wird mit einem doppelt-U-förmigen Natronkalkrohr verbunden und dieses wieder mit einer Quecksilberpumpe in Rohrverbindung gesetzt. Man evacuirt bis auf etwa 0.3 mm Quecksilberdruck und erhitzt das Kölbchen auf einem Lothar-Meyer'schen Luftbad, wodurch Kohlensäure reichlich schon vor dem Schmelzen der Säure abgegeben wird. Kühlt man das genannte Absorptionsrohr, welches die Kohlensäure absorbirt, in einem Kältegemisch stark ab, so bleibt der Druck unverändert, und die Cinnamylidenessigsäure sublimirt bei etwa 160° über und erstarrt in Vorlage krystallinisch, während nur ca. 10 pCt. als harzige Polymerisationsproducte zurückbleiben.

Die so gewonnene rohe Säure, welche ein wenig Phenylbutadiën enthält, wird aus dem Kölbchen geschmolzen und aus Benzol umkrystallisirt. Man gewinnt schon in dieser Weise über 50 pCt. der Theorie als reine Säure, und die Ausbeute lässt sich durch weitere Behandlung der Mutterlauge beträchtlich vermehren.

Darstellung der 1.4-Hydrocinnamyliden-essigsäure.

Wenn man von der 1.4-Hydro- oder 3.4-Hydro-Cinnamylidenmalonsäure ausgehen will, destillirt man am besten die genannten Säuren im Vacuum, indem man, wie oben beschrieben, verfährt. Unter 0.15 mm Druck gehn bei 127—128° 75 pCt. der Theorie als reine, bei 31° schmelzende Säure über.

Verfügt man nicht über eine Quecksilberpumpe, so kann man die Kohlensäure am besten durch Kochen mit Wasser abspalten, indem man folgendermaassen verfährt: 50 g der Malonsäure werden 7 Stunden mit 500 g Wasser gekocht unter Anwendung eines Rückflusskühlers, die erhaltene Flüssigkeit ausgeäthert, die Aetherlösung getrocknet und der Aether abdestillirt; das so erhaltene Oel wird in niedrig siedendem Benzin gelöst, wodurch beim Abkühlen etwa 80 pCt. der Theorie als Rohsäure gewonnen werden; will man eine ganz reine Säure erhalten, so ist mehrmaliges Umkrystallisiren nöthig, wodurch die Ausbeute stark herabgesetzt wird.

Oxydation des Esters der 1.4-Hydrocinnamyliden-essigsäure. Diese Oxydation des über das Silbersalz mit Methyljodid

[1]) Diese Berichte 37, 2274 [1904].

dargestellten Esters wurde im wesentlichen so ausgeführt, wie bei dem entsprechenden Malonsäureester erwähnt ist[1]; nur muss man, da die Oxydation heftiger verläuft, bei niedriger Temperatur, etwa bei 10°, arbeiten. Die gebildete Phenylessigsäure wird von der durch weitergehende Oxydation entstandenen Benzoësäure durch fractionirte Krystallisation aus Aether getrennt und aus Ligroïn umkrystallisirt. Die entstandene Malonsäure wurde aus dem Säuregemisch durch Condensation mit Zimmtaldehyd und Chinolin als Cinnamylidenmalonsäure isolirt und erkannt.

Oxydation der 3.4-Hydrocinnamyliden-essigsäure. 1 g der Säure wurde in Sodalösung aufgenommen und bei 0° tropfenweise 70 ccm einer 2-procentigen Kaliumpermanganatlösung zugesetzt. Die so entstandenen organischen Säuren wurden in bekannter Weise mit Aether extrahirt. Erhalten wurden 0.19 g einer in Benzol unlöslichen Säure, die wesentlich aus Oxalsäure bestand. Der in Benzol gelöste Theil wurde mit Ligroïn versetzt und die abfiltrirte Lösung eingetrocknet; der Rückstand, mit Ligroïn ausgezogen, gab 0.4 g Säure, die bei 48° schmolz und sich als Hydrozimmtsäure erwies.

Darstellung der 1.2-Hydrocinnamyliden-essigsäure[2]. 100 g 1.4-Hydrosäure wurden in 2.5 L Wasser vertheilt, 250 g reines Aetznatron zugesetzt und die so erhaltene Lösung 48 Stunden im Sieden gehalten. Die abgekühlte Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und die organischen Säuren mit Aether extrahirt. Nach dem Entfernen des Aethers blieben 100.4 g Säuren zurück. Dieses Gemisch wurde zuerst mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht, wodurch 33.5 g Phenyl-β-oxyvaleriansäure ungelöst zurückblieben. Von der Schwefelkohlenstofflösung wurde nun das Lösungsmittel vollständig entfernt und der erhaltene Säurebrei auf Thon gestrichen, in welchem 29.9 g aufgesaugt wurden, und die zurückgebliebene Krystallmasse in siedendem Schwefelkohlenstoff gelöst, aus welchem beim Erkalten ungefähr 16 g 3.4-Hydrosäure auskrystallisirten. Die Mutterlauge wird dann eingetrocknet und auf 1.2-Hydrosäure weiter verarbeitet. Zu diesem Zwecke wird der Rückstand zuerst bei 0.2 mm Druck destillirt, wodurch ungefähr 3/4 in die Vorlage übergehn. Dieses Säuregemisch, das aus 1.2- und 3.4-Hydrosäure besteht, wird mit Natronlauge neutralisirt und so weit mit Wasser zugesetzt, dass 3 g Säure auf 100 ccm kommen. Wenn man dann Calciumchlorid zufügt, wird fast nur das Calciumsalz der 1.2-Hydrosäure gefällt. Aus diesem Salze wird die Säure (ca. 8 g) in Freiheit gesetzt, von ein wenig 3.4-Hydrosäure durch Extraction mit kaltem Schwefelkohlenstoff getrennt und nach

[1]) Diese Berichte 37, 3123 [1904].

[2]) Vergl. Fittig und Hoffmann, Ann. d. Chem. 283, 309 [1894].

dem Entfernen des genannten Lösungsmittels aus Ligroïn umkrystallisirt, wodurch man die reine Säure als glänzende, bei 90° schmelzende Blättchen erhält.

0.1863 g Sbst.: 0.5143 g CO_2, 0.1188 g H_2O.

$C_{11}H_{12}O_2$. Ber. C 74.95, H 6.88.
Gef. » 75.29, » 7.15.

Auch der oben genannte Theil des Reactionsgemisches (29.9 g), welcher als Oel in den Thon aufgesaugt wurde, enthält ein paar Gramme 1.2-Hydrosäure, die man in ähnlicher Weise gewinnen kann. Die Hauptmenge dieses Oels jedoch besteht aus einer bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen, ungesättigten Säure, die unter 0.2 mm Druck bei 122° siedet, in einem Kältegemisch zu einem Krystallbrei erstarrt und deren getrocknetes Calciumsalz der Formel $(C_{11}H_{11}O_2)_2Ca$ entspricht.

Oxydation der 1.2-Hydrocinnamyliden-essigsäure. 0.6 g bei 90° schmelzende Säure wurde in Sodalösung aufgenommen, auf 60 ccm verdünnt und allmählich bei 10° 40 ccm einer 2-procentigen Kaliumpermanganatlösung zugesetzt. Die erhaltene Lösung wird in bekannter Weise weiter behandelt, wodurch 0.12 g Benzoësäure und 0.22 g Bernsteinsäure, die nach dem Umkrystallisiren bei 182° schmolz, gewonnen wurden. Malonsäure oder Oxalsäure bildet sich dagegen nicht.

Universitätslaboratorium Christiania.

---

484. St. v. Kostanecki und B. Schreiber: Ueber ein Isomeres des Kämpferols.

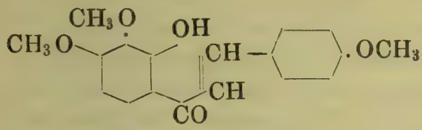
(Eingegangen am 31. Juli 1905.)

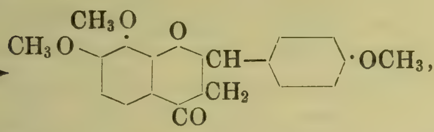
Vor kurzem hat der Eine von uns zusammen mit Cohen[1]) über das 3.4.2'-Trioxy-flavonol und zusammen mit Schleifenbaum[2]) über das 3.4.3'-Trioxyflavonol berichtet. In der heutigen Mittheilung referiren wir über die Synthese des 3.4.4'-Trioxy-flavonols, zu welchem wir gelangt sind, als wir den bei der Kämpferolsynthese benutzten Phloracetophenondimethyläther durch den Gallacetophenondimethyläther ersetzt haben.

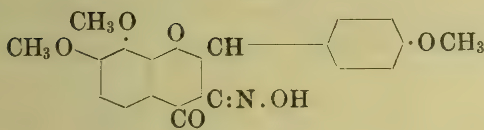
Durch Paarung dieses Aethers mit dem Anisaldehyd erhielten wir das 2'-Oxy-3'.4'.4-trimethoxy-chalkon (I), welches dann nach der

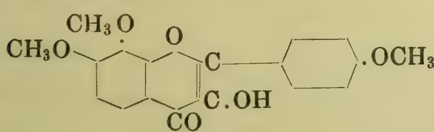
[1]) Diese Berichte 37, 2627 [1904]. [2]) Diese Berichte 37, 2631 [1904].

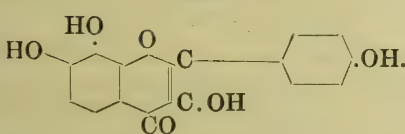
allgemeinen Methode von Kostanecki, Lampe und Tambor in das 3.4.4'-Trioxy-flavonol übergeführt wurde.

I. 

II. → 

III. 

IV. → 

V. → 

2'-Oxy-3'.4'.4-trimethoxy-chalkon (Formel I).

Zu einer heissen Lösung von 10 g Gallacetophenondimethyläther und 7 g Anisaldehyd in 70 ccm Alkohol setzt man 30 g heisser, 50-procentiger Natronlauge hinzu. Die nach einigem Schütteln fest gewordene, intensiv gelb gefärbte Masse, welche aus dem Natriumsalze des 2'-Oxy-3'.4'.4-trimethoxy-chalkons besteht, trägt man in verdünnte Salzsäure ein und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag aus Alkohol um.

Man erhält so gelbe Tafeln, welche bei 131—132° schmelzen und sich beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure dunkelroth färben, während die Schwefelsäurelösung orangegelb erscheint.

$C_{18}H_{18}O_5$. Ber. C 68.79, H 5.73.
Gef. » 68.67, » 5.82.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat liefert es eine aus verdünntem Alkohol in schwachgelben Nadeln krystallisirende Acetylverbindung, welche bei 89—90° schmilzt.

$C_{20}H_{20}O_6$. Ber. C 67.41, H 5.61.
Gef. » 67.28, » 5.94.

3.4.4'-Trimethoxy-flavanon (Formel ~~III)~~.

Die Umwandelung des 2'-Oxy-3'.4'.4-trimethoxy-chalkons in das 3.4.4'-Trimethoxy-flavanon erfolgt ziemlich schwierig. Die besten Resultate lieferte uns das von Kostanecki und Rudse[1]) bei der Ueberführung des 2'-Oxy-3'.4'.3.4-tetramethoxy-chalkons in das 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-flavanon angegebene Verfahren. Erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren des erhaltenen Rohproductes aus Schwefelkohlenstoff gelang es uns, das gebildete Flavanon von dem bei der Reaction unangegriffen gebliebenen Chalkon zu befreien. In reinem Zustande krystallisirt das 3.4.4'-Trimethoxyflavanon in langen, weissen Nadeln vom Schmp. 115°. Es liefert mit alkoholischer Natronlauge eine orange gefärbte Lösung. Beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure färben sich die Kryställchen orangeroth und gehen mit orangegelber Farbe in Lösung.

$C_{18}H_{18}O_5$. Ber. C 68.79, H 5.73.
Gef. » 68.70, » 5.96.

α-Isonitroso-3.4.4'-Trimethoxy-flavanon (Formel III).

Die Darstellung dieser Verbindung geschah durch Zusatz von Amylnitrit (8 g) und rauchender Salzsäure (35 g) zu einer siedenden, alkoholischen Lösung des 3.4.4'-Trimethoxy-flavanons (2 g).

Das mit Wasser ausgefällte Reactionsproduct wird mit verdünnter Natronlauge ausgezogen, die alkalische Lösung vom unveränderten Flavanon abfiltrirt und mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuert. Der entstandene Niederschlag lässt sich aus Benzol umkrystallisiren. Er bildet schwachgelbe, zu Drusen vereinigte Blättchen, die bei 152° unter Zersetzung schmelzen und von verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe aufgenommen werden.

$C_{18}H_{17}NO_6$. Ber. N 4.08. Gef. N 4.30.

Wie alle α-Isonitroso-flavanone färbt auch dieses die Scheurer-schen Streifen an; auf der Kobaltbeize werden bräunlichgelbe Färbungen erzielt.

3.4.4'-Trimethoxy-flavonol (Formel IV).

Beim Kochen einer essigsauren Lösung des α-Isonitroso-3.4.4'-Trimethoxy-flavanons mit 10 procentiger Schwefelsäure scheidet sich das 3.4.4'-Trimethoxy-flavonol in krystallisirtem Zustande ab. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man schöne blassgelbe Nadeln, welche bei 198° schmelzen.

$C_{18}H_{16}O_6$. Ber. C 65.85, H 4.87.
Gef. » 65.53, » 5.15.

[1]) Diese Berichte 38, 931 [1905]

Das 3.4.4'-Trimethoxy-flavonol liefert beim Erwärmen mit Natronlauge ein schwer lösliches, intensiv gelb gefärbtes Natriumsalz. Es färbt die Thonerdebeize hellgelb an. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist hellgelb gefärbt.

Das Acetyl-3.4.4'-Trimethoxy-flavonol, $C_{15}H_{6}O_{2}(OCH_3)_3(O.COCH_3)$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln, welche bei 157° schmelzen.

$C_{20}H_{18}O_7$. Ber. C 64.86, H 4.86.
Gef. » 64.57, » 4.74.

3.4.4'-Trioxy-flavonol (Formel V).

Das 3.4.4'-Trimethoxy-flavonol lässt sich durch längeres Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure vollständig entmethyliren. Der nach dem Eingiessen in Natriumbisulfitlösung erhaltene Niederschlag wurde abfiltrirt, scharf getrocknet und durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat acetylirt. Das hierbei entstandene und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigte Acetyl-3.4.4'-Triacetoxy-flavonol ergab beim kurzen Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure völlig reines 3.4.4'-Trioxy-flavonol, welches aus eingeengter alkoholischer Lösung in hellgelben Nädelchen krystallisirte. Dieselben enthalten nach dem Trocknen im Exsiccator ein Molekül Krystallwasser, welches sie beim Trocknen bei 130° verlieren.

$C_{15}H_{10}O_6 + H_2O$. Ber. C 59.21, H 3.94.
Gef. » 59.42, » 4.41.

$C_{15}H_{10}O_6$. Ber. C 62.93, H 3.49.
Gef. » 63.07, » 3.87.

Das 3.4.4'-Trioxy-flavonol schmilzt unter Zersetzung bei 319°. Seine Lösung in verdünnter Natronlauge ist orange gefärbt; von concentrirter Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe und schwacher, grünlicher Fluorescenz aufgenommen. Es färbt gebeizte Stoffe kräftig an, indem auf Thonerdebeize orangegelbe Färbungen entstehen.

Das Acetyl-3.4.4'-Triacetoxy-flavonol, $C_{15}H_6O_2(O.COCH_3)_4$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 175°.

$C_{23}H_{18}O_{10}$. Ber. C 60.79, H 3.96.
Gef. » 60.48, » 4.20.

Bern, Universitätslaboratorium.

485. Giuseppe Oddo und Ernesto Puxeddu: Reduction der Oxyazoverbindungen zu Aminophenolen vermittelst Phenylhydrazin.

[Mittheilung aus dem Institut für allgemeine Chemie der Universität Cagliari.]
(Eingegangen am 12. Juli 1905.)

Die Reduction der Oxyazoverbindungen zu Aminophenolen bewirkte man bisher mittels Zink und Essigsäure oder besser mittels Zinn und Salzsäure; wie wir aber bei unseren jüngsten Untersuchungen über Azoeugenole[1]) zeigen konnten, ist dieses Verfahren ziemlich langwierig und die Ausbeute schlecht, weil nämlich die Aminophenole unter dem Einfluss dieser Reaction sich leicht verändern.

Dagegen haben wir ein anderes höchst geeignetes Reductionsmittel im Phenylhydrazin gefunden.

Die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Oxyazoverbindungen ist schon vor uns häufig studirt worden, wobei man feststellen wollte, ob diesen Verbindungen die Formeln von Chinonmonohydrazonen zukommen oder nicht. Man muss sich daher eigentlich wundern, dass die von uns jetzt aufgefundene interessante Reaction bisher den Chemikern entgehen konnte, trotzdem so viele sich damit, allerdings in anderer Absicht, beschäftigt haben.

Erhitzt man in einem Gefäss auf einer Asbestplatte das Gemisch von 1 Mol.-Gew. irgend einer Oxyazoverbindung mit 2 Mol.-Gew. oder etwas mehr Phenylhydrazin, so löst sich allmählich mit Zunahme der Temperatur die Oxyazoverbindung in der Base auf; aber bei etwa 110° tritt eine energische Reaction unter plötzlicher Gas- und Dampf-Entwickelung und jäher Temperatursteigerung ein, eine Reaction, die noch etwa 5 Minuten so energisch anhält, auch wenn man — was sogleich geschehen muss — das Gefäss vom Feuer nimmt. Die Temperatur steigt dabei von selbst bis auf 180—200°, sinkt aber alsbald wieder; gleichzeitig nimmt die Gas- und Dampf-Entwickelung ab, um schliesslich beim Abkühlen ganz aufzuhören. Dann ist die Reduction beendet, und oft krystallisirt das Reactionsproduct aus.

Zur Gewinnung des Aminophenols genügt nun in vielen Fällen das Auflösen in siedendem Benzin; beim Abkühlen krystallisirt sogleich das Aminophenol aus, das, gesammelt und mit etwas Benzin gewaschen, oft schon fast rein ist; zu seiner vollständigen Reinigung wird es genügen, es 1—2 Mal je nachdem noch aus Benzol oder aus Ligroïn oder auch aus Wasser umzukrystallisiren. In anderen Fällen dagegen empfiehlt es sich, das Reactionsproduct mit einer verdünnten Alkali-

[1]) Gazz. chim. ital. 35, I. 55 u. 74.

hydratlösung zu behandeln, die ungelöst gebliebenen Basen mit Aether zu extrahiren und das Aminophenol durch einen Kohlensäure-Strom wieder zu fällen.

Die Ausbeute entspricht oft der theoretischen oder kommt ihr fast nahe.

Der Process vollzieht sich gemäss folgendem Schema:

$$HO.R.N:N.C_6H_5 + 2C_6H_5.NH.NH_2 = HO.R.NH_2 + H_2N.C_6H_5 + 2C_6H_6 + 2N_2,$$

wobei R irgend ein aromatisches Radical darstellt.

In dieser Weise haben wir die Reduction von *o*- wie *p*-Oxyazoverbindungen, z. B. von Benzolazo-Eugenol, -*p*-Kresol, -Carvacrol und -Phenol durchgeführt. Die reducirende Wirkung des Phenylhydrazins ist bisher in der organischen Chemie mit Vortheil nur zur Umwandelung aromatischer Nitroverbindungen in die entsprechenden Amine ausgenutzt worden und zwar im Verfolg der Arbeiten von Barr[1]), Walter[2]), sowie von Schmidt und Gattermann[3]). Die von uns jetzt aufgefundene, neue und vielleicht eleganteste Anwendung des Phenylhydrazins wird besonders bemerkenswerth noch dadurch, dass damit jetzt ein bequemer Weg gegeben ist, um im Molekül von Phenolen ein Atom Wasserstoff durch die NH_2-Gruppe zu ersetzen — und zwar in *p*-Stellung zum Hydroxyl, wenn diese frei ist, sonst in *o*-Stellung — entsprechend folgendem leichten Uebergang:

Phenol ⟶ Benzolazophenol ⟶ Aminophenol.

Wir studiren diese Reaction in ihren verschiedenen Anwendungsformen; binnen kurzem werden wir interessante, bei den Disazoverbindungen erhaltene Resultate veröffentlichen.

Experimenteller Theil.

1. Benzolazo-eugenol[4]) und Phenylhydrazin.

Das Gemisch von je etwa 4 g dieser Substanzen wurde unter Eintauchen eines Thermometers auf einer Asbestplatte erhitzt. Bei 110° beginnt die Gasentwickelung; entzieht man das Gefäss der Einwirkung der Wärme, so geht die Reaction noch weiter vor sich und wird immer lebhafter; zugleich mit dem Gas entwickeln sich reichliche, gefärbte Dämpfe (bei einem bestimmten Zeitpunkt in fast stürmischer Weise), und die Temperatur steigt rasch bis über 200°. Nach wenigen

[1]) Diese Berichte 20, 1497 [1887]; 23, 186 [1890].

[2]) Bull. Soc. chim. [3] 16, 402 und 2067.

[3]) Diese Berichte 29, 2941 [1896].

[4]) Diese Verbindung ist ganz vor kurzem von uns beschrieben worden Gazz. chim. ital. 35, I, 46 [1905]).

Minuten sinkt sie jedoch, und die Reaction hört auf; die Azoverbindung ist alsdann vollständig reducirt. Die dabei erhaltene braune Flüssigkeit erstarrt beim Abkühlen, löst sich in verdünnten Alkalien fast vollständig, und diese Lösung giebt, nachdem man sie mit Aether ausgeschüttelt hat, um event. etwas zurückgebliebenes Phenylhydrazin und Anilin zu entfernen, beim Durchleiten eines Kohlensäuregasstromes einen sehr reichlichen, braunen Niederschlag, der gesammelt und getrocknet, nach zwei Krystallisationen aus Ligroïn als rein anzusehen ist.

0.2284 g Sbst.: 15.5 ccm N (10°, 752.6 mm).

$C_{10}H_{13}O_2N$. Ber. N 7.8. Gef. N 8.0.

Es zeigt alle Charaktere des von uns kürzlich[1]) beschriebenen 5-Amino-eugenols: weisse Schuppen vom Schmp. 110°, die sich in der Wärme in Wasser und in allen organischen Solventien, ferner auch in Säuren und verdünnten Alkalien lösen. Die salzsaure Lösung färbt sich bei der Behandlung mit Eisenchlorid schwarz und wird dann beim Verdünnen fluorescirend. In wässriger Lösung entfärbt es Bromwasser. Theoretische Ausbeute.

2. Benzolazo-*p*-kresol und Phenylhydrazin.

Das nach der Methode von Noelting und Kolm[2]) gewonnene Benzolazo-*p*-kresol schmolz bei 108—109°. Bei Anwendung derselben Mengen wie im vorigen Falle beobachtete man unter denselben Versuchsbedingungen dieselben Erscheinungen. Beim Abkühlen krystallisirt das Reactionsproduct aus.

Die Trennung des gebildeten Aminophenols gelingt in der einfachsten Weise: Man löst die Masse in siedendem Benzin und filtrirt. Sofort krystallisirt das Amino-kresol aus, das durch einmaliges Umkrystallisiren rein erhalten wird.

0.2595 g Sbst.: 25.5 ccm N (10°, 750 mm).

C_7H_9ON. Ber. N 11.4. Gef. N 11.5.

Seine Eigenschaften entsprechen völlig den früher von Noelting und Kolm[3]) für das Aminokresol $C_6H_3(OH)^1(CH_3)^4(NH_2)^2$ angegebenen. Glänzende, weisse Schuppen vom Schmp. 135°; löslich in Alkohol und Aether, weniger löslich in Benzin, aus dem es sich sehr gut umkrystallisiren lässt; löslich in Säuren und verdünnten Alkalien. Die salzsaure Lösung wird von Eisenchlorid intensiv roth gefärbt. Fast theoretische Ausbeute.

3. Benzoazo-carvacrol und Phenylhydrazin.

Das Benzolazocarvacrol wurde in analoger Weise wie das Benzolazo-eugenol[4]) gewonnen. Es schmilzt bei 85°. Die Reaction mit Phenylhydrazin wurde ganz ebenso wie in den beiden vorhergehenden Fällen durchgeführt.

[1]) Gazz. chim. ital. 35, I, 78 [1905]. [2]) Diese Berichte **17**, 351 [1884].
[3]) l. c. [4]) l. c.

Die erhaltene Masse reinigt man leicht durch Behandlung derselben mit siedendem Benzin oder Ligroïn; sogleich krystallisirt das Reactionsproduct aus, und es bedarf nur einer zweiten Krystallisation zur Reinigung. Es zeigt alle Eigenschaften des Amino-carvacrols, das von Paternò und Canzoneri[1]) durch Reduction von Nitrosocarvacrol erhalten und beschrieben worden ist. Rothe Nadeln vom Schmp. 134°, veränderlich an der Luft, löslich in Säuren und verdünnten Alkalien. Die Stellung 5 der NH_2-Gruppe

$$C_6H_2(CH_3)^1(OH)^2(C_3H_7)^4(NH_2)^5$$

ergiebt sich aus der der Azo-Gruppe im Benzolazocarvacrol, von dem es sich ableitet.

4. Benzolazo-phenol und Phenylhydrazin.

Wir haben das Benzolazo-phenol in der Weise gewonnen, dass wir 10 g Anilin in 22 ccm 38-proc. Salzsäure mit 50 ccm einer 20-proc. Natriumnitritlösung diazotirten und das gebildete Diazoniumsalz in die mit Eis gekühlte Lösung von 10 g Phenol in 45 ccm 20-proc. Natronlauge gossen. Die Reaction tritt sofort mit theoretischer Ausbeute ein. Die von Mazzara[2]) beschriebene Methode ist langwieriger und liefert weniger befriedigende Resultate. Das Product schmilzt bei 150°. Verfährt man unter den oben angegebenen Bedingungen, so beginnt die Reaction gegen 100°. Das nach dem Abkühlen festgewordene Reactionsproduct reinigt man durch Lösen in siedendem Benzin. Nach einer zweiten Krystallisation erhält man es in fast farblosen Krystallen, die sich am Licht rasch verändern, bei 184° schmelzen und sich in Säuren und verdünnten Alkalien lösen. Die salzsaure Lösung färbt sich bei der Behandlung mit Eisenchlorid intensiv rothbraun. Es ist also das bekannte *p*-Amino-phenol. Die Ausbeute ist eine fast theoretische.

---

486. Giuseppe Oddo und Amedeo Colombano: Ueber die Producte, die man aus Solanum sodomaeum Linn. extrahirt.

[Mittheilung aus dem Institut für allgemeine Chemie der Universität Cagliari.]

(Eingegangen am 12. Juli 1905.)

Wir haben vor kurzem in einer Veröffentlichung[3]) gezeigt, wie die Beeren von Solanum sodomaeum Linn. das erste Material sind, das grössere Mengen Solanin enthält, und haben das von uns benutzte Extractionsverfahren beschrieben, bei dem wir Alkohol als Lösungsmittel verwandten. Wir haben diesem Verfahren bei unserer ersten Arbeit den Vorzug geben wollen, um so jede Möglichkeit der Hydrolyse während der Extraction des Alkaloïdglukosids zu vermeiden. Das Verfahren ist jedoch langwierig und sehr kostspielig und daher haben

---

[1]) Gazz. chim. ital. 8, 501 [1878]. [2]) Gazz. chim. ital. 9, 424 [1879].
[3]) Gazz. chim. ital. 35, I, 27 [1905].

wir bei der Fortführung unserer Untersuchungeu, die sich auf die Constitution des Solanidins und Solanins erstreckten, uns nach einem anderen praktischeren umsehen zu müssen geglaubt. Da wir bei den verschiedenen Versuchen bemerkten, dass unser Solanin eine gewisse Widerstandsfähigkeit gegenüber verdünnten Lösungen selbst energischer Säuren bei gewöhnlicher Temperatur zeigte, dachten wir, es in der Weise extrahiren zu können, dass wir die gut zerriebenen Beeren in ein Wasserbad eintauchten, das 2.5 pCt. gewöhnlicher Schwefelsäure enthält. In dieser Weise gelang es uns, nicht nur sehr schnell das Solanin auf billigem Wege und mit weit besserer Ausbeute als mit dem Alkoholverfahren zu erhalten, sondern wir konnten auch eine neue Säure isoliren und dieses interessante Solanum weit vollständiger in seinen Bestandtheilen und in seinen Beziehungen zum Vegetationsprocess erforschen.

Die Solanumbeeren werden in einem grossen Marmormörser sorgfältig zerrieben und 24 Stunden in einem grossen Gefäss zur Maceration mit einer solchen Menge gewöhnlicher 2.5-proc. Schwefelsäure stehen gelassen, dass sie vollständig davon bedeckt sind. Von Zeit zu Zeit schüttelt man die Masse durch, die alsbald schleimig wird. Nach der angegebenen Zeit filtrirt man durch Wollsäckchen, drückt den Rückstand mittels einer Presse aus, wäscht gut mit Wasser und unterwirft ihn dann einer zweiten Maceration mit einer neuen 2.5-proc. Säurelösung. Das Filtrat, das eine fast klare, gelbgefärbte Flüssigkeit darstellt, macht man mit Natron- oder Kali-Lauge stark alkalisch. Wird die Reaction alkalisch, so nimmt die ganze Masse eine intensive, blutrothe Färbung an, und auf noch weiteren Zusatz von Alkali bildet sich sogleich beim Schütteln ein reichlicher, dichter, voluminöser Niederschlag, der sich auch gut auf Sack-Filtern aus Wollgewebe sammeln lässt; nach dem Waschen mit Wasser, bis dieses fast farblos abläuft, breitet man den Niederschlag auf grossen Bogen Filtrirpapier aus und lässt ihn an der Sonne oder auch auf dem Ofen trocknen. Das so erhaltene Product wird gepulvert und mit viel gewöhnlichem Alkohol kochen gelassen. Aus der filtrirten Lösung destillirt man etwa die Hälfte des Lösungsmittels ab, fügt zum Rückstand Wasser, bis ein Niederschlag sich zu bilden beginnt, lässt von neuem kochen und filtrirt durch Papier. Beim Abkühlen setzt sich sogleich das Solanin in langen, flockigen, schönen, schmutzigweissen Nadeln ab, die man auf dem Filter sammelt und gut mit Alkohol und Wasser wäscht; man erhält sie so alsbald nur noch wenig gefärbt. Man reinigt sie in der von uns in unserer früheren Arbeit angegebenen Weise durch wiederholte Krystallisation aus etwa 80-proc. Alkohol.

Bemerkenswerth ist das Verhalten des Solanins gegenüber der Wärme, je nachdem, ob man eine starke oder kleine Flamme anwendet. Bei hoher Flamme bräunt es sich gegen 260° und schmilzt zwischen 275—280° (unter Zersetzung). Bei kleiner Flamme dagegen erniedrigt sich der Schmelzpunkt bis fast auf 245—250° (unter Zersetzung), wie wir in unserer früheren Arbeit angegeben haben.

In dieser Weise sind auch die verschiedenen Literaturangaben über den Schmelzpunkt des Solanins anderer Herkunft zu erklären.

Wendete man bei einem im Uebrigen identischen Verfahren statt Schwefelsäure 5-proc. Essigsäure an, so schmolz das erhaltene Product nach der ersten Krystallisation aus Alkohol bei 275—280° und bildete dann an Stelle von Krystallnadeln ein weissliches Krystallpulver.

Die Ausbeute ist sehr bedeutend: bei andauernder, etwa vierwöchentlicher Arbeit konnten wir fast 250 g des Products gewinnen. Allerdings schwankt der Solaningehalt bei den in verschiedenen Gegenden gesammelten Solanumbeeren. Er ist weit reicher bei den reingelben Beeren, die auf den schon fast verwelkten Pflanzen längs dem Gestade der sogenannten Scaffa di Cagliari — eine enge Landzunge von wenigen Metern, die in einer Länge von etwa 10 km das Meer von stehendem Gewässer trennt — gesammelt wurden. Bei ihnen erreicht man die Höchstausbeute an Solanin von etwa 10 pro Mille. Bei anderen Solanumbeeren dagegen, die entlang von Bächen auf freiem Felde (Monserrato, Sinnai etc.) gesammelt wurden, gewinnt man in demselben Reifestadium nur 2.5—6 pro Mille Solanin (Sinnai).

Beim erneuten Eintauchen der zurückbleibenden Beeren in die Säurelösung erhält man noch geringe Mengen Solanin. Manchmal beobachtet man dabei die Bildung einer dichten Gelatine; aber trotz der vielfachen Extractionen bemerkten wir solche nur dreimal. Diese gelatinöse Masse hat uns bei der üblichen Weiterbehandlung nur sehr wenig Solanin geliefert. Hält man die Beeren statt 24 Stunden 6—7 Tage in der Säurelösung eingetaucht, so gewinnt man ganz dasselbe Product; die alkalisch gemachte filtrirte Flüssigkeit reducirt nicht Fehling'sche Lösung: ein Zeichen, dass Solanin der Einwirkung so verdünnter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur widersteht.

Die alkalischen Mutterlaugen, aus denen man das Solanin abgeschieden hat, sind, wie schon gesagt, stark blutroth gefärbt; beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure entfärben sie sich, bezw. behalten nur eine schwache Gelbfärbung und geben einen gelatinösen Niederschlag; nach dem Filtriren färbt sich die saure Lösung bei der Behandlung mit Eisenchlorid schön grün; alkalisch gemacht, nimmt sie wieder die blutrothe Färbung an. Die Mutterlaugen enthalten darnach eine Substanz, die sich wie ein Indicator verhält und die wir in folgender Weise abscheiden konnten: Wir säuerten die ganze Masse der Flüssigkeit an, filtrirten den sich bildenden, reichlichen, gelatinösen Niederschlag über Papier ab, sättigten das Filtrat mit Salz und extrahirten mit Aether in der Wärme unter Benutzung eines Extractors, den Dr. Mameli in allernächster Zeit beschreiben wird. Das Lösungsmittel färbt sich alsbald gelb, und nach Verjagen desselben

hinterbleibt im Kolben ein Rückstand, der aus siedendem Wasser leicht in kleinen, gelbröthlichen, gruppenförmig angeordneten Prismen erhalten wird, die nach einer einzigen Krystallisation zwischen 195—215° unter Zersetzung schmelzen. Wir haben sie noch nicht weiter gereinigt; die wässrige, fast farblose Lösung zeigt das Verhalten der Mutterlaugen, die uns diese Substanz geliefert haben; sie färbt sich in der That mit Eisenchlorid schön grün und nach dem Alkalischmachen blutroth, und diese Färbung verschwindet beim Ansäuern. Wir haben von dieser Substanz bis jetzt 5 g isolirt.

Der oben erwähnte, gelatinöse Niederschlag, den wir auf dem Filter sammelten, krystallisirt weder aus siedendem Wasser noch aus Alkohol; beim Verbrennen hinterlässt er etwas Rückstand; aber auch, wenn man ihn mit schwefelsäurehaltigem Wasser kochen lässt, krystallisirt nichts heraus. Auf Filtrirpapier der Luft ausgesetzt, bedeckt sich der Niederschlag alsbald mit grossen Mengen von Schimmelpilzen, die dort sich leicht entwickeln können, eine Erscheinung, die wir beim Solanin niemals beobachten konnten.

Dies sind die Producte, die wir bei der Behandlung der Solanumbeeren mit verdünnter Schwefelsäurelösung isolirt haben. Binnen kurzem werden wir das Ergebniss unserer Untersuchungen über ihre Constitution veröffentlichen. Wir wollen nur noch bemerken, dass die Beerea von Solanum sodomaeum, wenn sie die an der auftretenden Gelbfärbung erkennbare Reife erreicht haben, entweder austrocknen — dann wird das Gewebe der Beeren runzlich und schwärzlich — oder aber in Zersetzung gerathen — in diesem Falle wird das Gewebe der Beeren schlaff und mürbe. Manchmal kann man bei ein- und derselben Pflanze nebeneinander Proben dieser drei verschiedenen Zustände neben noch ganz grünen Solanumbeeren beobachten.

Bezüglich dieser Letzteren sind unsere Untersuchungen noch im Gange; die anderen (trocknen oder zersetzten) Beeren haben uns, als sie ebenso wie die reifen, gelben Beeren mit einer 2.5-proc. Schwefelsäurelösung behandelt wurden, dieselben Producte wie diese geliefert, nämlich Solanin und die Säure.

487. Adolf Baeyer: Ueber die Grignard'sche Reaction.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 31. Juli 1905.)

Die Grignard'sche Reaction hat sich in den letzten Jahren so fruchtbringend erwiesen, dass eine jede Verbesserung derselben als ein wichtiger Fortschritt in der Laboratoriumstechnik betrachtet werden muss. Grignard hat gefunden, dass Brom- oder Jod-Alkyle in ätherischer Lösung ohne weiteres auf Magnesium einwirken, während bei Anwendung von Brom- oder Jod-Benzol und analogen Verbindungen es in der Regel nothwendig ist, die Reaction durch Zufügen von etwas Jod einzuleiten. Als nun Baeyer und Villiger[1]) bei ihren Untersuchungen über Abkömmlinge des Triphenylcarbinols den Versuch machten, gebromtes oder gejodetes Anilin oder Dimethylanilin in gleicher Weise mit oder ohne Jodzusatz auf Magnesium einwirken zu lassen, sahen sie sich enttäuscht, da auch bei tagelangem Kochen nicht die geringste Reaction eintrat. Sachs und Ehrlich[2]) bestätigten kurze Zeit darauf dies negative Resultat, waren aber im Stande, durch einen neuen Kunstgriff das *p*-Bromdimethylanilin doch mit dem Magnesium zu verbinden, indem sie folgendermaassen verfuhren. Sie brachten das Magnesium durch Bromäthyl in Reaction und fügten nach dem Abgiessen der Hauptmenge der Flüssigkeit eine ätherische Lösung von Bromdimethylanilin hinzu. Wenn hierbei auch die Magnesiumverbindung entstand, so ist die Reaction, wie sie selber angeben, keine vollständige, und ausserdem ist in der Flüssigkeit Aethylmagnesiumbromid vorhanden, welches bei Reactionen störend wirkt, wenn man sich nicht darauf beschränkt, wie Sachs und Ehrlich gethan haben, Farbreactionen in qualitativer Weise zu demonstriren.

Die Thatsache, dass es möglich ist, das Magnesium hinreichend zu activiren, um auf die halogenhaltigen Aniline einzuwirken, hat mich nun veranlasst, Versuche anzustellen, ob sich dies Ziel nicht auch ohne Anwendung von Alkylverbindungen erreichen lässt. In der That gelingt dies, wenn man das fein vertheilte Magnesium vor dem Zusammenbringen mit Aether mit einem dünnen Ueberzug von Magnesiumjodid versieht.

Activirung des Magnesiums.

Magnesiumfeile wird in Quantitäten von etwa 10 g in einem langhalsigen Rundkolben von etwa 150 ccm Inhalt über freier Flamme unter fortwährendem Drehen und Schwenken erhitzt, und das halbe

[1]) Diese Berichte 36, 2775 [1903]. [2]) Diese Berichte 36, 4296 [1903].

Gewicht Jod in kleinen Portionen eingetragen, in der Weise, dass ein erneuter Zusatz erst dann gemacht wird, wenn das zugefügte Jod verschwunden ist. Die Temperatur muss hoch sein, aber nicht so hoch, dass die Masse zu schmelzen anfängt. Die Operation erfordert deshalb längere Zeit, bei der angegebenen Menge Magnesium etwa $^1/_4 - ^1/_2$ Stunde. Das so erhaltene activirte Magnesium bildet ein mattgraues Pulver, welches mit der Zeit braun wird und sorgfältig vor Feuchtigkeit geschützt werden muss.

Eigenschaften des activirten Magnesiums.

Bringt man Wasser hinzu, so tritt starke Erwärmung und Gasentwickelung ein, Letztere hört aber bald auf, wahrscheinlich, weil das Magnesium sich mit einem Ueberzug von Magnesiumhydroxyd bedeckt. Giesst man Methylalkohol darauf, so findet eine stürmische Gasentwickelung statt, die erst aufhört, wenn alles Magnesium aufgelöst ist. Dabei scheidet sich eine weisse Masse aus, die vermuthlich aus Magnesiummethylat besteht. Die enorm starke Wirkung des Methylalkohols, die sich mit der Wirkung auf Natrium vergleichen lässt, beruht wahrscheinlich auf der Löslichkeit des Methylats in Methylalkohol, da Aethylalkohol schwächer und Amylalkohol garnicht auf das activirte Magnesium einwirkt. Auf Chlorbenzol ist es in ätherischer Lösung ohne Wirkung, reagirt dagegen augenblicklich sehr heftig mit Brombenzol. Auf sämmtliche gejodeten Aniline und Dimethylaniline wirkt das activirte Magnesium ein, am stärksten auf die Ortho- und am schwächsten auf die Para-Verbindungen.

Darstellung der Monojod-Aniline und -Dimethylaniline.

o-Jod-Anilin und -Dimethylanilin.

Beim Ersatz der Aminogruppe durch Jod in den Nitranilinen verfährt man am besten so, dass man bei Gegenwart von viel überschüssiger Schwefelsäure diazotirt und die Flüssigkeit dann in eine concentrirte Lösung von Jodjodkalium einträgt. Ich kann diese Methode, welche schon früher von mir beschrieben wurde[1]), auf's beste empfehlen, da sie sofort ein ganz reines Product liefert.

100 g *o*-Nitranilin werden mit 1 L Wasser übergossen und allmählich 600 g concentrirte Schwefelsäure hinzugegeben. Die klare Lösung wird auf + 5° abgekühlt und diazotirt, wobei die Temperatur nicht über 10° steigen soll. Nach Beendigung der Diazotirung, die mit Natriumacetat erkannt wird, giesst man die Flüssigkeit in kleinen Portionen in eine Lösung von 200 g Jodkalium und 200 g Jod in

[1]) Diese Berichte 38, 589 [1905].

200 g Wasser. Wenn das Aufbrausen beendet ist, erwärmt man einige Zeit auf dem Wasserbade, entfernt das Jod mit Bisulfit, und filtrirt das nach dem Erkalten in Krystallen abgeschiedene *o*-Jodnitrobenzol ab. Dasselbe ist sofort ganz rein, und die Ausbeute ist quantitativ. In eine abgekühlte Lösung von 900 g Alkohol, 900 g concentrirter Salzsäure und 760 g Zinnchlorür werden nun die erhaltenen 180 g Jodnitrobenzol nach dem Trocknen in kleinen Portionen eingetragen, mit der Vorsicht, dass die Temperatur nicht über 35° steigt. Zur vollständigen Abscheidung des auskrystallisirenden Zinndoppelsalzes lässt man über Nacht stehen, saugt ab, versetzt das Doppelsalz mit Natronlauge, saugt noch einmal ab und destillirt im Dampfstrom. Ausbeute 130 g. Schmp. 60–61°. Körner und Wender: 56.5°.

Die Methylirung geschieht am besten durch Dimethylsulfat nach Ullmann's[1]) Vorschrift. 60 g *o*-Jodanilin wurden mit dem gleichen Gewicht Wasser und einem Mol.-Gew. Dimethylsulfat unter Wasserkühlung und zeitweiligem Umschütteln stehen gelassen, dann wurde neutralisirt und wieder ein Mol.-Gew. Dimethylsulfat zugefügt. Als alles wieder gelöst war, wurde von neuem neutralisirt und ein drittes Mol.-Gew. zugefügt, was geschah, um sicher zu sein, dass das Jodanilin vollständig methylirt wird, während die Bildung einer quaternären Verbindung nur in ganz untergeordneter Menge stattfindet. Nach dem dritten Verschwinden des Oeles wird die saure Flüssigkeit in eine heisse Lösung von 150 g Ferrocyankalium und 90 g concentrirter Schwefelsäure in 1 L Wasser unter Umschütteln eingetragen und der entstandene krystallinische Niederschlag abgesaugt. Das *o*-Joddimethylanilin wird daraus mit Natronlauge abgeschieden, in Aether aufgenommen und im Vacuum destillirt. Das noch nicht bekannte *o*-Jod-dimethylanilin ist ein farbloses Oel, welches unter 11 mm Druck bei 116° siedet. Ausbeute 56 g. Analyse folgt später.

m-Jod-Anilin und -Dimethylanilin.

Die Darstellung der *m*-Verbindung geschah im allgemeinen nach demselben Verfahren wie die der *o*-Verbindung, nur mit einigen Abänderungen, die durch das verschiedene Verhalten bedingt sind.

40 g *m*-Nitranilin werden in 350 g Wasser und 140 g concentrirter Schwefelsäure in der Wärme gelöst und rasch abgekühlt, wobei das Sulfat grösstentheils auskrystallisirt. Darauf wird diazotirt und die Flüssigkeit portionenweise in eine Lösung von 80 g Jodkalium, 80 g Jod und 80 g Wasser eingetragen und wie oben behandelt. Ausbeute 70 g. Die Reduction geschah wie oben beschrieben.

---

[1]) Ann. d. Chem. 327, 104 [1903].

Das *m*-Jodanilin zeigt die von Körner und Wender angegebenen Eigenschaften. Da das *m*-Joddimethylanilin im Gegensatz zu der *o*-Verbindung eine grosse Neigung zur Bildung von quaternären Salzen besitzt, wurde zunächst das quaternäre Ammoniumsalz dargestellt, indem das Jodanilin nach Zusatz von dem $2^1/_2$-fachen Gewicht Wasser so lange abwechselnd mit 1 Mol.-Gew. Dimethylsulfat und Natronlauge behandelt wurde, bis Natronlauge aus der sauer gewordenen Flüssigkeit nichts mehr ausfällte. Hierzu waren $3^1/_2$ Mol.-Gew. Dimethylsulfat erforderlich. Die neutralisirte Flüssigkeit wurde darauf mit Jodnatrium gefällt, das ausgeschiedene Ammoniumjodid im Vacuum destillirt und das Destillat noch 1 Mal rectificirt. Das noch unbekannte *m*-Jod-dimethylanilin siedet bei 142—143° unter 12 mm Druck und erstarrt zu grossen Krystallen, welche bei 38—39° schmelzen. Analyse folgt später.

p-Jod-anilin.

Das *p*-Jodanilin wurde ebenso dargestellt, wie die *o*-Verbindung, mit dem einzigen Unterschiede, dass bei der Reduction mit Zinnchlorür etwas erwärmt werden musste, was in Folge des Ersatzes von Jod durch Wasserstoff eine geringere Ausbeute zur Folge hatte. Auch wurde die zinnhaltige Flüssigkeit direct mit Natronlauge versetzt und ausgedampft, weil das Zinndoppelsalz leichter löslich ist. Es zeigte die von Körner und Wender angegebenen Eigenschaften. Schmp. 67—68°. Körner und Wender 63°.

p-Jod-dimethylanilin.

Die Methylirung des *p*-Jodanilins mit Dimethylsulfat ist mit Schwierigkeiten verknüpft. Da das *p*-Joddimethylanilin andererseits nach der Methode von Weber[1]) ausserordentlich leicht durch directe Jodirung des Dimethylanilins gewonnen werden kann, wurde diese Methode benutzt. In Beilstein's Handbuch, II, S. 329, findet sich bei dieser Verbindung ein Fragezeichen. Dasselbe ist aber nicht mehr berechtigt, da das *o*-Joddimethylanilin, wie oben angegeben, ein Oel ist, und deshalb der schön krystallisirenden Paraverbindung nicht beigemengt sein kann. Zur Darstellung des *p*-Joddimethylanilins empfiehlt es sich übrigens, an Stelle des von Weber angewendeten Schwefelkohlenstoffs Eisessig zu nehmen. 100 g Dimethylanilin werden in 500 g Eisessig gelöst, 200 g Jod eingetragen, unter öfterem Umschütteln 2 Tage stehen gelassen und in Wasser gegossen. Die ausgeschiedene, schwarze, körnige Masse wird abgewaschen, in Alkohol gelöst und mit Thiosulfat entfärbt. Der auf Zusatz von Wasser er-

[1]) Diese Berichte 10, 765 [1877].

haltene Niederschlag wird schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt, aus dem er sich in grossen, farblosen Blättern ausscheidet. Schmp. 82°; Weber 79°.

Einwirkung des activirten Magnesiums auf die jodirten Aniline und Dimethylaniline.

Activirtes Magnesium wirkt in ätherischer Lösung sofort auf die sechs in Frage kommenden Verbindungen ein. Diese Thatsache kann vielleicht so erklärt werden, dass beim Zusammentreffen des Jodmagnesiums mit Aether eine starke locale Erwärmung eintritt, welche das Magnesium befähigt, auf das jodirte Anilin einzuwirken. Ist die Reaction einmal im Gang, so geht sie von selbst auch weiter. Da Waschen mit Aether die Wirksamkeit des activirten Magnesiums aufhebt, so beruht sie wahrscheinlich nicht bloss auf einer Anätzung, wie Ehrlich und Sachs meinen, sondern auf einer eigenthümlichen Lockerung des Metalles, welche nur im Augenblick der Reaction eintritt. So erklärt es sich auch, dass ein Zusatz von Jod, welches das Magnesium lebhaft angreift, eine ähnliche beschleunigende Wirkung ausübt, wie das Bromäthyl.

Die Lebhaftigkeit der Reaction ist bei den genannten Verbindungen sehr verschieden, am energischsten wirken die Ortho-, am schwächsten die Para-Verbindungen. Bei Anwendung von Orthoverbindungen bleibt die Flüssigkeit farblos, bei den Meta- und Para-Verbindungen färbt sie sich dagegen noch leichter und intensiver braun, als es bei Anwendung von Brombenzol der Fall ist. Der Gang der Reaction wird ferner durch die Abscheidung krystallinischer oder schmieriger Massen in einigen Fällen beeinträchtigt. Dies ist namentlich beim *p*-Jodanilin der Fall, bei welchem man dem Aether etwas Dimethylanilin zusetzen muss, um die Reaction in Gang zu bringen.

Genauer studirt wurden bisher nur die Orthoverbindungen, weil dieselben nicht nur sehr glatt reagiren, sondern auch prachtvoll krystallisirende Verbindungen liefern. Mit den Paraverbindungen wurden nur Farbreactionen ausgeführt, welche mit den Beobachtungen von Ehrlich und Sachs übereinstimmende Resultate lieferten. Es ist in der That eine überraschende Erscheinung, wenn man, wie diese Autoren es angaben, in wenigen Minuten die ganze Scala der Anilinfarbstoffe im Reagensrohr darstellen kann. Das *m*-Jod-Anilin und -Dimethylanilin hat bisher noch keine krystallisirenden Verbindungen geliefert, die Versuche sollen aber fortgesetzt werden.

Darstellung der Magnesiumverbindungen.

Ein Theil gejodetes Anilin oder Dimethylanilin wird mit der doppelten Menge trocknen Aethers gelöst, in einem mit einem T-Rohr und Rück-

flusskühler versehenen Kolben gebracht, der höchstens zum vierten Theil mit der Flüssigkeit gefüllt sein darf. Man bringt nun $^1/_5$ Theil activirtes Magnesium in eine trockne, weithalsige Flasche mit eingeriebenem Stöpsel und trägt dasselbe messerspitzenweise ein, mit der Vorsicht, dass eine neue Portion nur dann eingetragen wird, wenn die Reaction zu erlahmen beginnt. Wegen der grossen Hygroskopicität des activirten Magnesiums muss der Spatel nach dem Gebrauche abgewischt und erwärmt werden. Die Reaction ist anfangs äusserst stürmisch, zuletzt wird sie durch gelindes Erwärmen unterstützt. Die Löslichkeit der entstandenen Magnesiumverbindungen ist sehr verschieden, beim *o*-Joddimethylanilin ist sie leicht, beim *o*-Jodanilin dagegen schwer in Aether löslich.

o-Jodanilin und Benzoësäuremethylester.

Nach beendigter Reaction wurde der Aether mit dem darin suspendirten, weissen Pulver der Magnesiumverbindung vom ungelösten Metall in eine ätherische Lösung von überschüssigem Benzoësäuremethylester abgegossen und darauf der Aether abdestillirt. Die zurückbleibende, farblose Masse wurde darauf mit Wasser übergossen, zur Lösung der Magnesia mit Salzsäure und überschüssigem Ammoniak versetzt, mit Dampf behandelt und der krystallinische Rückstand abgesaugt. Nach dem Trocknen und Umkrystallisiren aus Alkohol wurden grosse, farblose Blättchen vom Schmp. 160—161° erhalten, die sich als **Benzanilid** erwiesen.

0.2565 g Sbst.: 17.2 ccm N (21°, 721 mm).

$C_{13}H_{11}ON$. Ber. N 7.11. Gef. N 7.20.

Die Magnesiumverbindung des *o*-Jodanilins reagirt mittels der Aminogruppe auf den Benzoësäureester und ist daher nicht zur Darstellung von Substanzen aus der Benzophenon- oder Triphenylcarbinol-Reihe geeignet. Auch auf Benzophenon wirkt die Magnesiumverbindung nicht in dem letzteren Sinne ein. *p*-Jodanilin gab ein ähnliches Resultat, und es sind daher für die Kohlenstoffcondensationen nur die Dimethylaniline geeignet.

o-Jod-dimethylanilin und Dimethyl-anthranilsäureester.

Die nach obiger Vorschrift bereitete ätherische Lösung der Magnesiumverbindung des *o*-Joddimethylanilins wurde in die ätherische Lösung von überschüssigem, nach Willstätter's[1]) Vorschrift dargestelltem Dimethylanthranilsäuremethylester gegossen. Die Flüssigkeit erwärmt sich von selbst und scheidet ein orangerothes Harz ab. Nach kurzem Stehen wurde Wasser, Salzsäure und Ammoniak hinzugefügt, mit Dampf behandelt und wieder Ammoniak hinzugefügt. Der Rück-

---

[1]) Diese Berichte 37, 408 [1904].

stand wurde mit Aether aufgenommen und aus Ligroïn wiederholt umkrystallisirt. So wurden prachtvolle, gelblich gefärbte Prismen von starkem Glasglanz erhalten, die bei 122° schmelzen. Die Analyse ergab, dass die Substanz das Michler'sche Keton der Orthoreihe, das Tetramethyl-*o*-diaminobenzophenon ist.

0.1928 g Sbst.: 0.5370 g CO_2, 0.1338 g H_2O. — 0.1573 g Sbst.: 15.4 ccm N (20°, 723 mm).

$C_{17}H_{20}ON_2$. Ber. C 76.05, H 7.51, N 10.45.
Gef. » 75.94, » 7.76, » 10.59.

Das Keton löst sich in Eisessig mit gelber Farbe, in Mineralsäuren farblos, ebenso wie dies beim nicht methylirten *o*-Diaminobenzophenon der Fall ist.

Darstellung von Derivaten des Triphenylcarbinols mittels des activirten Magnesiums.

Die beschriebene Methode gestattet alle möglichen Combinationen aus der Reihe der amidirten Triphenylarbinole darzustellen. Als Beispiel diene die Darstellung der methylirten Mono-, Di- und Tri-*o*-Amino-Triphenylcarbinole. Benzophenon und die Lösung der Magnesiumverbindung des *o*-Joddimethylanilins liefern das prachtvoll krystallisirende, von Bassett[1]) beschriebene Dimethyl-*o*-aminotriphenylcarbinol, welches durch die äusserst charakteristische Blaufärbung beim Eingiessen der Eisessig-Bromwasserstoffsäure-Lösung in Wasser und durch den Schmelzpunkt identificirt wurde. Das Tetramethyl-*o*-diaminotriphenylcarbinol wurde bei der Behandlung des Michler'schen *o*-Ketons mit Brombenzolmagnesium gewonnen; das Hexamethyl-*o*-triaminotriphenylcarbinol durch Behandlung dieses Ketons mit *o*-Joddimethylanilinmagnesium. Alle diese Verbindungen, welche demnächst beschrieben werden sollen, sind durch ihr hervorragendes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet.

Ich bin damit beschäftigt, die Einwirkung des oben beschriebenen activirten Magnesiums auch auf andere Halogenverbindungen zu studiren. Hrn. Dr. Richard Hallensleben sage ich für die mir auch bei dieser Arbeit gewährte treffliche Unterstützung besten Dank.

---

[1]) Diese Berichte 37, 3204 [1904].

488. W. Borsche und W. Lange: Ueber Hexahydrobenzol-sulfosäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 4. August 1905.)

Hr. O. Aschan hat vor kurzem im »Finnischen Chemikerverein« über Versuche, Sulfoderivate der Cycloparaffine zu gewinnen, berichtet[1]), die jedoch bisher zu keinem positiven Ergebniss geführt haben. Uns ist es schon vor einiger Zeit gelungen, eine bequeme, allgemein anwendbare Methode zur Darstellung dieser Verbindungen auszuarbeiten. Wir wollen im Folgenden kurz über Darstellung und Eigenschaften der einfachsten hydroaromatischen Sulfosäure, der Hexahydrobenzol-sulfosäure,

$$CH_2 < \begin{matrix} CH_2 . CH_2 \\ CH_2 . CH_2 \end{matrix} > CH . SO_3H,$$

berichten und hoffen, uns dadurch die ungestörte Vollendung unserer Untersuchung, die sich auf eine Anzahl weiterer Verbindungen der Penta-, Hexa- und Hepta-Methylenreihe bezieht, zu ermöglichen.

Unser Verfahren zur Darstellung der Cycloparaffinsulfosäuren besteht in der Oxydation der Cycloparaffinsulfinsäuren, resp. ihrer Salze, die ihrerseits leicht aus den entsprechenden Organomagnesiumhalogeniden durch Schwefligsäureanhydrid erhalten werden können:

$$CH_2 < \begin{matrix} CH_2 . CH_2 \\ CH_2 . CH_2 \end{matrix} > CHCl \longrightarrow \left[CH_2 < \begin{matrix} CH_2 . CH_2 \\ CH_2 . CH_2 \end{matrix} > CH . SO_2 \right]_2 Mg$$

$$\longrightarrow \left[CH_2 < \begin{matrix} CH_2 . CH_2 \\ CH_2 . CH_2 \end{matrix} > CH . SO_3 \right]_2 Mg.$$

Letztere Reaction, die Darstellung der Sulfinsäuren mit Hülfe der Grignard'schen Reaction, ist zuerst von Grignard selbst[2]) flüchtig beschrieben und später von Rosenheim und Singer[3]) zur Bereitung verschiedener Sulfinsäuren benutzt worden.

Als Ausgangsmaterial für unsere Studien über die Hexahydrobenzolsulfosäure diente uns das

Hexahydrobenzolsulfosaure Kalium, $C_6H_{11} . SO_3K$, das man sich ohne Schwierigkeit auf folgendem Wege verschaffen kann: 6 g angeätzter Magnesiumspähne werden mit einer Lösung von 30 g *R*-Hexylchlorid in 100 ccm Aether übergossen und auf dem Wasserbade schwach erwärmt, bis alles Magnesium gelöst ist. Dann wird mit weiteren 100 ccm Aether verdünnt und unter guter Kühlung ein lebhafter Strom von trockenem Schwefeldioxyd eingeleitet. Wenn

---

[1]) Chemikerzeitung 29, 747 [1905].

[2]) Ann. chim. phys. [7] 24, 457 [1901]. [3]) Diese Berichte 37, 2152 [1904].

die Abscheidung des Reactionsproductes beendet ist, zerlegt man es mit Eiswasser, hebt die ätherische Schicht, die den grössten Theil der neutralen Nebenproducte der Reaction enthält, ab, schüttelt noch einige Male mit Aether durch, um sie möglichst vollständig zu entfernen, und engt die restirende, wässrige Lösung von hexahydrobenzolsulfinsaurem Magnesium auf dem Wasserbade ein. Wenn sie hinreichend concentrirt ist, lässt man erkalten, das Salz scheidet sich dann in weissen Krystallkrusten ab. Da es nicht besonders krystallisationsfähig ist, sich auch bei wiederholtem Lösen in heissem Wasser allmählich zersetzt, haben wir es nicht näher untersucht, sondern sogleich weiter verarbeitet.

Das rohe sulfinsaure Magnesium wird unter vorsichtigem Erwärmen in Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur mit einer kalt gesättigten Permanganat-Lösung oxydirt. Man kocht auf, filtrirt siedendheiss vom Braunstein ab, entfernt etwa noch vorhandenes Magnesium durch Zusatz von Kaliumcarbonatlösung und dampft ein, bis die Abscheidung farbloser Krystallnadeln [Di-*R*-hexylsulfon, $(C_6H_{11})_2SO_2$, siehe weiter unten] beginnt. Sie werden nach dem Erkalten auf einem Filter gesammelt. Aus dem Filtrat gewinnt man durch weitere Concentration einen grossen Theil des hexahydrobenzolsulfosauren Kaliums ohne weiteres frei von anorganischen Beimengungen; der Rest wird aus den Abdampfrückständen der Mutterlaugen durch Extraction mit absolutem Alkohol isolirt.

Hexahydrobenzol-sulfosaures Kalium scheidet sich beim langsamen Verdunsten seiner wässrigen Lösung in wasserhellen, wohlausgebildeten Krystallen von beträchtlicher Grösse ab. Aus heissem Alkohol, von dem es ebenfalls leicht aufgenommen wird, erhält man es in glänzenden Blättchen, die bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

0.2048 g Sbst.: 0.2678 g CO_2, 0.1049 g H_2O. — 0.2040 g Sbst.: 0.0867 g SO_4K_2.

$C_6H_{11}O_3SK$. Ber. C 35.59, H 5.48, K 19.35.
Gef. » 35.66, » 5.73, » 19.09.

Zur Darstellung der freien Sulfosäure und einiger zu ihrer Charakterisirung geeigneter Derivate führten wir das *R*-hexansulfonsaure Kalium zunächst in *R*-Hexansulfochlorid, $C_6H_{11}.SO_2Cl$, über. Wenn man das trockne, fein gepulverte Salz in einem Kölbchen mit der gleichen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid zusammenbringt und umschüttelt, so verflüssigt sich das Gemisch unter beträchtlicher Erwärmung. Man mässigt die Reaction zunächst, indem man mit Eis kühlt, erhitzt aber schliesslich zu ihrer Vollendung eine halbe Stunde auf dem Wasserbade und giesst nach dem Erkalten in Eiswasser. Dabei scheidet sich das Chlorid als schweres Oel ab, das

mit Aether aufgenommen und über geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet wird.

Hexahydrobenzol-sulfochlorid ist ein farbloses, in Wasser untersinkendes Oel, dessen Dämpfe die Augenschleimhäute stark reizen. Kleine Mengen davon können durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt werden (Sdp_{15}. 127—128°), bei längerem Sieden scheint es sich jedoch allmählich zu zersetzen.

0.3044 g Sbst.: 0.2339 g AgCl.

$C_6H_{11}O_2SCl$. Ber. Cl 19.42. Gef. Cl 19.00.

Durch Wasser wird das Sulfochlorid auch in der Wärme nur langsam angegriffen, doch konnten wir es durch mehrtägiges Digeriren mit der zehnfachen Menge fast vollständig in Lösung bringen. Beim Eindampfen derselben blieb die Hexahydrobenzol-sulfosäure als dunkelgefärbtes Oel zurück, das, im Exsiccator erkaltend, krystallinisch erstarrte. Es wurde durch Aufstreichen auf Thon von schmierigen Verunreinigungen befreit und durch Umlösen aus wenig absolutem Alkohol als fast weisse, sehr hygroskopische Krystallmasse (Schmp. 90—92°) erhalten.

0.2134 g Sbst.: 0.2973 g SO_4Ba.

$C_6H_{12}O_3S$. Ber. S 19.53. Gef. S 19.13.

Wenn man das Chlorid in absolutem Alkohol mit der gleichen Gewichtsmenge Anilin zusammenbringt und eindampft, hinterbleibt ein Gemenge von Anilinchlorhydrat und *R*-Hexan-sulfanilid, aus dem Letzteres durch Aether leicht extrahirt werden kann. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, flachen Nadeln, Schmp. 87°.

0.1782 g Sbst.: 9.6 ccm N (27°, 753 mm).

$C_{12}H_{17}O_2NS$. Ber. N 5.87. Gef. N 5.89.

R-Hexan-sulfosäureäthylester endlich wurde erhalten, indem 9.1 g Sulfochlorid mit einer Lösung von 1.15 g Natrium in 20 ccm Alkohol eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt wurden. Die erkaltete Flüssigkeit schied beim Verdünnen mit Wasser den Ester als farb- und fast geruchloses Oel ab, das mit Aether aufgenommen, getrocknet und durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt wurde. Sdp_{18}. 150—151°. Bei gewöhnlichem Druck zum Sieden erhitzt, zersetzt sich der Ester in kürzester Zeit vollständig.

0.1682 g Sbst.: 0.3051 g CO_2, 0.1216 g H_2O. — 0.1527 g Sbst.: 0.1830 g SO_4Ba.

$C_8H_{16}O_3S$. Ber. C 49.95, H 8.39, S 16.68.

Gef. » 49.47, » 8.09, » 16.46.

Lässt man Hexahydrobenzolsulfochlorid in eine auf dem Wasserbade erwärmte Mischung von Zinn und concentrirter Salzsäure eintropfen, so entsteht in leidlicher Ausbeute Hexahydro-thiophenol, $C_6H_{11}.SH$, der einfachste Repräsentant der bisher ebenfalls unbe-

kannten hydroaromatischen Mercaptane. Ueber die Eigenschaften dieses interessanten Körpers, den wir auch noch auf verschiedenen anderen Wegen erhielten, werden wir demnächst ausführlicher berichten.

Wie wir bereits oben erwähnten, bilden sich bei der Darstellung des hexahydrobenzolsulfinsauren Magnesiums aus Chlor-*R*-hexan wasserunlösliche, ölige Nebenproducte, und zwar bei der Verarbeitung von 120 g $C_6H_{11}Cl$ so viel, dass eine nähere Untersuchung derselben möglich war. Durch wiederholte fractionirte Destillation liessen sich daraus 8 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 234—235° isoliren, die bei der Analyse auf die Formel $C_{12}H_{22}$ stimmende Zahlen ergab:

0.1537 g Sbst.: 0.4872 g CO_2, 0.1841 g H_2O.

$C_{12}H_{22}$. Ber. C 86.66, H 13.34.
Gef. » 86.45, » 13.40.

Es lag also Di-*R*-hexyl (»Dodekahydrodiphenyl«) vor, das bereits von Kursanoff aus *R*-Hexyljodid und Natrium gewonnen worden ist[1]).

Di-*R*-hexylsulfon, $C_6H_{11}.SO_2.C_6H_{11}$, dessen Auftreten wir bei der Ueberführung der hexylsulfin- in hexylsulfon-saures Magnesium beobachteten, verdankt seine Entstehung wahrscheinlich der Oxydation von Di-*R*-hexylsulfoxyd, $(C_6H_{11})_2SO$. Letzteres ist zwar von uns bisher nicht isolirt worden, dürfte aber bei der Einwirkung von Schwefligsäure auf $C_6H_{11}MgCl$ in derselben Weise gebildet werden wie das Diphenylsulfoxyd, das Rosenheim und Singer neben benzolsulfinsaurem Magnesium aus Schwefligsäureanhydrid und Phenylmagnesiumbromid erhielten. Das Sulfon ist sehr schwer löslich in heissem Wasser (1 g braucht etwa 500 ccm davon) und krystallisirt in weissen, bei 132—132.5° schmelzenden Nadeln.

0.1330 g Sbst.: 0.3040 g CO_2, 0.1189 g H_2O. — 0.1728 g Sbst.: 0.1748 g SO_4Ba.

$C_{12}H_{22}O_2S$. Ber. C 62.55, H 9.63, S 13.93.
Gef. » 62.34, » 10.00, » 13.89.

[1]) Chem. Centralbl. 1902, I, 1278.

489. Paul Rabe und Karl Ritter: Ueber Abkömmlinge des Merochinens.

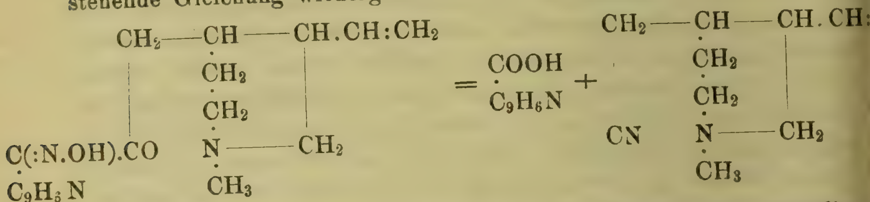
(I. Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 5. August 1905.)

Das Merochinen, dem nach den Untersuchungen von Koenigs eine grosse Bedeutung für die Constitutionserforschung der China-alkaloïde zukommt, gehört zu den relativ schwer zugänglichen Spaltungsstücken dieser Pflanzenbasen. Man erhält es sowohl durch Hydrolyse von Cinchen wie auch durch Oxydation des Cinchonins[1]). Im Folgenden soll ein Weg beschrieben werden, der von den Toxinen, den wichtigen Umlagerungsproducten der Chinabasen[2]), ausgeht und eine bequeme Darstellung von Derivaten des Merochinens gestattet.

Das von v. Miller und Rhode[3]) gewonnene Isonitrosomethylcinchotoxin zerfällt bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid und der nachfolgenden Behandlung mit Wasser, also bei der sogenannten Beckmann'schen Reaction, in Cinchoninsäure und das Nitril des Methylmerochinens. Unter Zugrundelegung der von Koenigs[4]) vorgeschlagenen Cinchoninformel lässt sich der Vorgang durch nachstehende Gleichung wiedergeben:



Zum Unterschied von dem neutralen, in Säuren wie in Alkalien löslichen Merochinen besitzt das Nitril einen ausgeprägt basischen Charakter und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Seine Isolirung macht daher gar keine Schwierigkeiten.

Durch den Verlauf der Spaltung des Isonitrosomethylcinchotoxins findet zugleich die Auffassung v. Miller und Rhode's, dass bei der Umsetzung von Amylnitrit mit den Toxinen die zwischen dem Chinolinkern und dem Carbonyl stehende Methylengruppe betheiligt sei, eine experimentelle Bestätigung.

[1]) Koenigs, diese Berichte 27, 900 u. 1501 [1894].

[2]) v. Miller und Rhode, diese Berichte 27, 1187, 1279 [1894]; 28, 1056 [1895].

[3]) Diese Berichte 33, 3214 [1900]. Siehe auch Rhode und Schwab, diese Berichte 38, 306 [1905].

[4]) Journ. für prakt. Chem. [2] 61, 1 [1900].

Experimentelles.

Das zu den folgenden Versuchen benutzte *Methylcinchotoxin* wurde aus dem Cinchoninjodmethylat gewonnen. Die Spaltung dieses Jodmethylats vollzieht sich nicht nur in alkalischer [1]), sondern, wie Rabe und Denham gefunden haben [2]), auch in essigsaurer Lösung. Die letztere Methode eignet sich nach unseren Erfahrungen recht gut zur Bereitung grösserer Mengen des Methylcinchotoxins, besonders wenn man zu der Reactionsflüssigkeit noch Natriumacetat hinzufügt.

109 g Cinchoninjodmethylat, 1200 ccm Wasser, 130 g Eisessig und 130 g Natronlauge (1 : 3) wurden 72 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die Abscheidung der Base geschah in der früher geschilderten Weise. Ausbeute 70 g.

Ueber die Verwandlung des Methylcinchotoxins in *Isonitroso-methylcinchotoxin* erübrigen sich nähere Angaben, da inzwischen Rhode und Schwab [3]) eine genaue Darstellungsweise der früher nur ölig erhaltenen Isonitrosoverbindung beschrieben haben. Wir möchten nur ergänzend bemerken, dass man zweckmässig so lange Kohlensäure einleitet, als noch Base ausfällt, und dass die zunächst als Oel auftretende Substanz durch Animpfen und Reiben rasch in den krystallinischen Zustand übergeht.

Spaltung des Isonitroso-methylcinchotoxins.

Die Spaltung wurde in folgender Weise durchgeführt: In eine Auflösung von 33.7 g Isonitrosoverbindung (1 Mol.) in 300 ccm Chloroform trägt man langsam unter gutem Umschütteln und Kühlen mit Eiswasser 30 g fein pulverisirtes Phosphorpentachlorid ($1^1/_2$ Mol.) ein. Anfangs geht das Chlorid in Lösung, später verwandelt es sich in eine schmierige Masse, und alsbald beginnt ein dunkel gefärbtes Oel zu Boden zu sinken. Nach etwa $1^1/_2$ Stunden fügt man vorsichtig Eiswasser hinzu, versetzt die abgetrennte wässrige Lösung mit überschüssigem Alkali und leitet sofort Wasserdampf ein. Das gebildete Nitril findet sich in den ersten Antheilen des wässrigen Destillates. Es wird durch Zusatz von festem Alkali abgeschieden, mit Hülfe von Aether gesammelt und nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat fractionirt destillirt. Ausbeute 3 g analysenreiner Substanz.

Nitril des Methylmerochinens.

Das Nitril, eine wasserhelle Flüssigkeit von piperidinartigem Geruch, siedet bei 252—255° (F. g. i. D.) und 741 mm Druck. Es besitzt einen stark basischen Charakter, ist in jedem Verhältniss mit Wasser mischbar und verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen.

---

[1]) Diese Berichte **13**, 2293 [1880]; **38**, 309 [1905]. Ann. d. Chem. **277**, 279 [1893].

[2]) Diese Berichte **37**, 1674 [1904]. [3]) Diese Berichte **38**, 306 [1905].

0.1788 g Sbst.: 0.4788 g CO_2, 0.1587 g H_2O. — 0.1994 g Sbst.: 28.5 ccm N (13°, 754 mm).

$C_{10}H_{16}N_2$. Ber. C 73.17, H 9.76, N 17.07.
Gef. » 73.06, » 9.94, » 16.92.

Das *Jodmethylat* der Nitrilbase scheidet sich aus der Lösung äquivalenter Mengen Base und Jodmethyl in Methylalkohol in Form feiner weisser Nädelchen vom Zersetzungspunkt 264—265° ab.

0.2944 g Sbst.: 0.2256 g AgJ.

$C_{11}H_{19}N_2J$. Ber. J 41.50. Gef. J 41.59.

Das *Pikrat* ist wenig charakteristisch. Es fällt aus der alkoholischen Lösung als ein erstarrendes Oel aus. Schmp. 93—95°.

Dagegen ist das *Pikrolonat* durch Schwerlöslichkeit und gutes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet. Man gewinnt es aus der alkoholischen Lösung in prachtvollen prismatischen Nadeln vom Schmp. 194—195°. Es ist unlöslich in Aether, schwer löslich in heissem Wasser und kaltem Alkohol und leicht löslich in heissem Alkohol.

0.2190 g Sbst.: 37.8 ccm N (20.5°, 745.5 mm).

$C_{20}H_{24}O_5N_6$. Ber. N 19.60 Gef. N 19.32.

Das *Chloraurat* erhält man aus der angesäuerten Lösung von Base und Goldchloridwasserstoffsäure als ein rasch erstarrendes Oel. Schmp. 121—123°.

0.1613 g Sbst.: 0.0626 g Au.

$C_{10}H_{17}N_2AuCl_4$. Ber. Au 39.00. Gef. Au 38.80.

Cinchoninsäure.

Neben dem Nitril des Methylmerochinens entsteht, wie schon oben erwähnt, die Cinchoninsäure. Zu ihrem Nachweise wurde die bei der Beckmann'schen Reaction resultirende saure Lösung mit überschüssigem Barytwasser gekocht, dann in der Wärme Kohlensäure eingeleitet und nach dem Erkalten die ausgeschiedenen Baryumsalze abfiltrirt. Die aus dem Filtrat durch Einengen gewonnenen Salzmassen wurden, soweit sie organische Substanz enthielten, wieder in Wasser aufgenommen und mit Kupferacetat und wenig Essigsäure versetzt. Es fiel die Cinchoninsäure in Form des veilchenblauen Kupfersalzes (ca. 5 g) aus. Bei der Zerlegung dieses Salzes mit Schwefelwasserstoff resultirte eine Substanz, die bei 100° zwei Moleküle Krystallwasser abgab und nunmehr bei 253° schmolz. Die Säure ist also identisch mit der Cinchoninsäure [1]).

0.3121 g lufttrockener Sbst. verloren bei 100° 0.0534 g H_2O. — 0.0964 g bei 100° getrockneter Sbst.: 7.1 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{10}H_7O_2N + 2H_2O$. Ber. H_2O 17.22. Gef. H_2O 17.43.
$C_{10}H_7O_2N$. Ber. N 8.09. Gef. N 8.31.

---

[1]) Weidel, Ann. d. Chem. 173, 84 [1874]; Skraup, Ann. d. Chem. 201, 301 [1880].

Die Untersuchung des Nitrils aus Isonitrosomethylcinchotoxin wird fortgesetzt und die Spaltung auf andere Isonitrosotoxine ausgedehnt.

---

490. H. Decker und Percy Remfry: Studien in der Chinolinreihe.

I. Mittheilung: Ueber 5-(ana-) Chinaldinderivate.

(Eingegangen am 19. Juli 1905.)

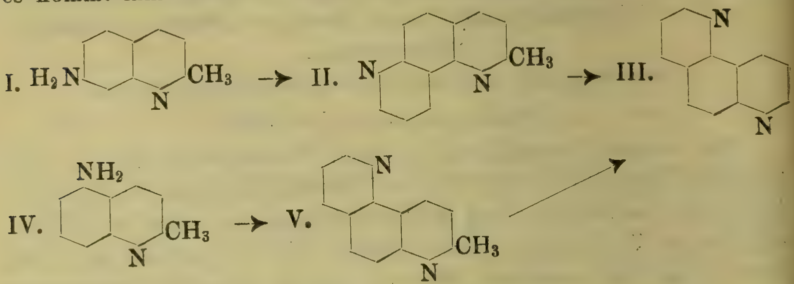
Die nächste Veranlassung zu diesen Versuchen ist die im Journ. für prakt. Chem. [2] 71, 39 [1905] erschienene Abhandlung von E. Alber, in der das von Doebner und Miller[1]) dargestellte 5-Amino-chinaldin für das 7-Derivat gehalten wird. Wie hier gezeigt wird liegt kein Grund vor, zwischen dem von Alber neuerdings gewonnenen wahren 7-Aminochinaldin und jenem 5-Derivat eine andere Art von Isomerie als die Stellungsisomerie anzunehmen, um ihre Verschiedenheit zu erklären. In Richter's Lexikon ist auch richtig das entsprechende Nitrochinaldin als 5-Derivat bezeichnet, während das daraus entstehende Aminoderivat und die ganze Reihe mit diesem zusammenhängender CH_3-, COOH-, SO_3H-, CN-, etc. Substitutionsproducte noch als 7-Derivate katalogisirt sind; im Hauptband IV des Beilstein'schen Handbuchs sind alle noch als 7-Derivate angeführt, während der Ergänzungsband S. 199 neben der 7-Stellung auch die Möglichkeit der 5-Stellung bestehen lässt.

Eine Arbeit von Gerdeissen[2]) schien nämlich früher die Ansicht, das Nitrochinaldin vom Schmp. 82⁰ wäre das 7-Derivat, zu stützen. Derselbe unterwarf das entsprechende Aminochinaldin einer weiteren Chinolincondensation. Nach seinen Ueberlegungen könnten sich aus dem 7-Derivat (I.) zwei Condensationsproducte bilden, ein Methylphenanthrolin (II.) und ein isomerer Körper mit vier neben einander geordneten Ringen (anthracenoïder Typus), während aus dem 5-Derivate blos ein einziger Körper, ein Methylphenanthrolin (V.), entstehen kann. Nun erhielt Gerdeissen allerdings zwei Isomere, von denen sich eines als Methylderivat des Phenanthrolins erwies, während die Constitution des zweiten unaufgeklärt geblieben ist. Aus der Entstehung dieses zweiten Isomeren, dem die anthracenoïde Form zugeschrieben worden ist, ist der bestimmte Schluss auf die 7-Stellung der Aminogruppe gezogen worden.

Durch eine spätere Arbeit Marckwald's[3]) hat sich jedoch eine der Voraussetzungen dieses Schlusses als irrthümlich erwiesen. Letzterer

[1]) Diese Berichte 17, 1702 [1884]. [2]) Diese Berichte 22, 245 [1889].
[3]) Ann. d. Chem. 274, 331 [1893].

zeigte nämlich, dass Substanzen mit vier neben einander geordneten Ringen (anthracenoïder Typus) durch die Chinolinsynthese überhaupt nicht entstehen. Während darnach die dem zweiten Isomeren Gerdeissen's zugesprochene Constitution unhaltbar wird, kann das Methylphenanthrolin ebenso gut aus dem 5-Aminochinaldin entstanden sein, und es kommt ihm statt der Formel II die Formel V zu, welche die Ent-



stehung des Phenanthrolins (III.) durch Wegoxydation der Methylgruppe ebenso gut erklärt.

Darnach ist in der Arbeit Gerdeissen's nichts mehr enthalten, was zwischen der 5- und der 7-Stellung der Substituenten entscheiden könnte.

Mit Substitutionsregelmässigkeiten und ihren Ursachen in dem Pyridin und ähnlichen Ringen beschäftigt, fiel es ausserdem dem Einen von uns auf, dass die Orientirung der Nitrogruppen bei der Nitrirung des Chinaldins im Widerspruch mit denselben steht, wenn man die Entstehung eines 7-Derivates annimmt[1]).

Es scheinen die Orientirungsregeln im Chinolinkerne nicht allgemein bekannt geworden zu sein, obwohl seit langem Material genug zu ihren Ableitungen vorliegt. Es ist weder meine Absicht, dieses ziemlich umfangreiche Kapitel hier zu besprechen, noch die theoretische Ableitung aus den negativ orientirenden Eigenschaften des ringförmig gebundenen Stickstoffs[2]) systematisch durchzuführen. Was aber insbesondere die hier in Betracht kommende Nitrirung in der Chinolinreihe anbetrifft, so ist die Regel in einer grossen Anzahl von Fällen controllirt und wie folgt zu formuliren:

»Sind im Chinolinmolekül keine stark positiv orientirenden (z. B. OH, NH_2 etc.) und keine stark negativ orientirenden (z. B. NO_2, SO_3H etc.) Gruppen vorhanden, so findet Substitution gleichzeitig in Stellung

---

[1]) H. Decker hatte sich bereits auf der Naturforscherversammlung in Halle 1890 in diesem Sinne geäussert. Claus spricht, Journ. für prakt. Chem. [2] 56, 378 ff., den in Rede stehenden Chinaldinderivaten die richtige Structur zu. Der directe Stellungsnachweis blieb bis jetzt aus.

[2]) Vergl. H. Decker, Journ. für prakt. Chem. [2] 45, 51—52 [1892].

5 und 8 des Benzolkernes statt. Im Chinolin selbst ist das Verhältniss der entstehenden Isomeren ziemlich genau wie 1 : 1. Neutrale Gruppen, wie Methyl, Halogen etc., verschieben das Verhältniss sehr zu Gunsten des einen Isomeren.«

Während also bei der Nitrirung des Chinaldins die Entstehung des 8-Isomeren in einer Menge von 40 pCt., wie Gerdeissen, Doebner und Miller übereinstimmend angeben, mit dieser Theorie in Uebereinstimmung steht, ist es zu erwarten, dass das in der Menge von 60 pCt. entstehende, bis jetzt als 7-Derivat bezeichnete zweite Nitrochinaldin das 5-Derivat ist. Dieses ist nun auch durch das Folgende experimentell bewiesen.

Deshalb ist auch dem Methyl-phenanthrolin von Gerdeissen die Formel V zuzusprechen und entsprechend die Formel der daraus dargestellten Phenanthrolincarbonsäure zu berichtigen, während nur weitere Arbeiten zeigen können, welche Formel dem von Gerdeissen erhaltenen zweiten Körper zukommt.

Mit der irrthümlichen Auffassung der Constitution des 5-*(ana-)* Aminochinaldins als 7-*(meta-)* Derivat hängt die unrichtige Einreihung einer ganzen Anzahl hauptsächlich durch die Doebner-Miller'sche Synthese gewonnener 5-Derivate in die 7-(*meta*-)Reihe zusammen. Folgende Verbindungen sind nunmehr als 5-Derivate zu katalogisiren:

Das Cyanchinaldin vom Schmp. 104° von E. Rist[1]), das aus dem Aminokörper gewonnen wurde; die sogenannte (β)-Chinaldinsulfonsäure von Doebner und Miller[2]), die dasselbe Cyanderivat[3]) giebt; das sogenannte (β)-Oxychinaldin[4]), das aus der (β)-Sulfonsäure gewonnen wurde; die Chinaldincarbonsäure vom Schmp. 285°, die aus dem Cyanchinolin von Rist erhalten wurde; das *m*-Methylchinaldin[5]); die Chinaldinacrylsäure[6]) und der Chinaldinaldehyd[7]), die mit jener Säure zusammenhängen; die Nitro- und Amido-Chinaldincarbonsäure von Claus und Momberger[8]).

Ferner ist der Schluss von Rist, dass die Chinaldinsynthese im Gegensatz zur Chinolinsynthese zu 7-(*m*-)Derivaten führt, gerade umgekehrt auszusprechen, d. h. dass die beiden Synthesen wesentlich in gleicher Richtung verlaufen, und hauptsächlich 5-(*ana*-) Derivate liefern.

---

[1]) Diese Berichte 23, 3483 [1890]. [2]) Diese Berichte 17, 1703 [1884].
[3]) Richard, diese Berichte 23, 3488 [1890].
[4]) Diese Berichte 17, 1703 [1884]. [5]) Diese Berichte 16, 2464 [1883].
[6]) Diese Berichte 17, 941 [1884]. [7]) Diese Berichte 22, 271 [1889].
[8]) Journ. für prakt. Chem. [2] 56, 378.

Experimentelles.

Die Nitrirung des Chinaldins verläuft ganz glatt, wenn man Sorge trägt, keinen Ueberschuss von Salpetersäure zu gebrauchen und mit der Temperatur nicht über 4° zu gehen.

Die Trennung der entstehenden Isomeren lässt sich entweder nach den Literaturangaben oder durch Einwirkung von Jodmethyl, mit dem nur das 5-Derivat reagirt, während das andere unverändert wiedergewonnen werden kann, durchführen.

Zum Stellungsnachweis der Nitrogruppe haben wir eine Methode verwandt, die eine Folgerung der von dem Einen von uns allgemein beobachteten Thatsache ist, dass die Alkylidencyclaminane[1]) leicht zu den Cyclaminonen oxydirt werden können. Die Erwartung, dass die Methylenbase VII, die aus dem Nitrochinaldinjodmethylat mit Natronlauge nach der Auffassung des Einen von uns entstehen muss, sich leicht zum Nitromethylchinolon VIII oxydiren lassen wird, hat sich vollauf bestätigt. Da die vier isomeren Nitrochinolone schon früher dargestellt worden sind, war es leicht zu constatiren, dass das in Frage stehende Chinaldinderivat die Gruppe NO_2 in Stellung 5 hatte.

Das 5-Nitrochinaldin-jodmethylat erhält man leicht durch einstündiges Erwärmen von 5-Nitrochinaldin mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbade und nachherige Einwirkung von festem Jodkalium auf die Lösung des quartären Sulfats als orangegefärbten Körper, der, mit Wasser und wenig schwefliger Säure gewaschen, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 201° besitzt. Die Analyse der bis zur Gewichtsconstanz im Exsiccator getrockneten Substanz ergab folgende Werthe:

0.2209 g Sbst.: 0.3219 g CO_2, 0.0674 g H_2O. — 0.4223 g Sbst.: 32 ccm N (22°, 730 mm).

$C_{11}H_{11}N_2O_2J$. Ber. C 40.00, H 3.35, N 8.50
Gef. » 39.77, » 3.42, » 8.31.

Das Pikrat erhält man aus der Lösung des Jodmethylates in Alkohol, beim Versetzen mit alkoholischer Pikrinsäure in gelben Nadeln vom Schmp. 151.5°.

0.3526 g Sbst.: 52.8 ccm N (23°, 730.3 mm).

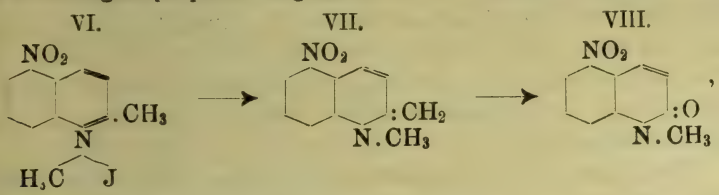
$C_{17}H_{13}N_5O_9$. Ber. N 16.27. Gef. N 16.35.

Das 5-Nitrochinaldinjodmethylat[2]) (VI.) giebt mit Ammoniak oder Natronlauge einen gelben, leicht veränderlichen Niederschlag, der, mit einem Ueberschuss von Ferricyankalium und Natronlauge behandelt, sich unter Farbenveränderung oxydirt. Nach Krystallisation aus

[1]) Cyclaminan = Dihydrocyclamin.

[2]) Dieses Jodmethylat giebt mit Chinolinjodalkylaten prächtige Cyanine, deren Untersuchung uns beschäftigt.

Wasser erhält man das bekannte 5-Nitro-*N*-methylchinolon[1]) (VIII.), das mit dem Originalpräparat verglichen und für identisch befunden wurde,



vom Schmp. 165°, in schönen, gelben Nadeln.

Dadurch ist die Structur des in Frage stehenden Nitrochinaldins als 5-Derivat endgültig festgestellt, denn das 7-Nitro-*N*-Methylchinolon[2]), das aus dem 7-Nitroisomeren entstehen sollte, schmilzt bei 198—199°.

Genf, Universitätslaboratorium.

---

491. Arthur Rosenheim und Richard Schnabel: Die Einwirkung von Zinntetrachlorid und Titantetrachlorid auf organische, hydroxylhaltige Körper.

[V. vorläufige Mittheilung: Ueber die Molekularverbindungen anorganischer Halogenide[3]).]

(Eingegangen am 29. Juli 1905.)

P. Pfeiffer hat jüngst in einer interessanten Untersuchung über die Hydrolyse von Zinntetrachlorid und Zinntetrabromid[4]) eine Reihe von Derivaten dieser Verbindungen beschrieben, die durch Hydrolyse beziehungsweise Alkoholyse aus ihnen entstehen. Er fasst sie der Werner'schen Coordinationstheorie und seinen früher gemeinsam mit A. Werner[5]) ausgeführten Untersuchungen entsprechend als Uebergangsproducte zur Zinnsäure auf. Die durch Einwirkung von Zinntetrabromid auf Aethylalkohol entstehende Verbindung betrachtet er z. B. als ein Oxäthylzinntribromid, das ein Molekül Alkohol angelagert enthält, und schreibt ihm die Formel: $SnBr_3OC_2H_5 + C_2H_5.OH$ zu.

Seit längerer Zeit sind wir in Fortsetzung früherer Versuche über die organischen Molekularverbindungen anorganischer Halogenide,

---

1) Journ. für prakt. Chem. [2] 45, 175.
2) Journ. für prakt. Chem. [2] 64, 89.
3) IV. Mittheilung, diese Berichte 37, 3662 [1904].
4) Diese Berichte 38, 2466 [1905].
5) Zeitschr. für anorgan. Chem. 17, 82.

speciell einiger bereits als Dissertationen erschienener Arbeiten[1]), mit einer vergleichenden Untersuchung der Einwirkungsproducte des Zinntetrachlorids und des Titantetrachlorids auf organische Körper beschäftigt, und haben dabei Resultate erhalten, die, wie uns scheint, eine etwas andere Auffassung der von Pfeiffer beschriebenen Verbindungen zulassen. Von diesen Resultaten seien im Folgenden nur einige vorläufig mitgetheilt.

Trägt man $SnCl_4$ unter Kühlung in einen Ueberschuss wasserfreier Alkohole ein, so tritt zunächst eine heftige Reactionswärme auf, ohne dass eine Ausscheidung stattfindet. Unter vermindertem Drucke wurde alsdann ein Theil des Alkohols abdestillirt, bis die zurückbleibende Masse eine syrupöse Consistenz annahm. Beim Abkühlen erstarrte das Reactionsgemisch zu einem Krystallbrei, der auf Thon im Vacuumexsiccator getrocknet wurde. Die erhaltenen Körper waren wohlcharakterisirte, zum Theil luftbeständige Verbindungen. Dargestellt wurde die schon bekannte Verbindung des Aethylalkohols[2]), wie die noch unbekannten des Methyl- und Propyl-Alkohols. Sie entsprechen in ihrer Zusammensetzung ganz der von Pfeiffer angegebenen Zinntetrabromid-Aethylalkohol-Verbindung; doch glauben wir ihnen aus weiter unten angeführten Gründen die Formel von Chlorhydraten zuschreiben zu müssen.

Die Methylalkohol-Verbindung besteht aus weissen Kryställchen, die an feuchter Luft zerfliessen.

$SnCl_2(CH_3O)_2HCl$. Ber. Sn 41.3, Cl 36.8.
Gef. » 41.2, » 37.1.

Die Aethylalkohol-Verbindung ist etwas luftbeständiger, doch ebenfalls zerfliesslich.

$SnCl_2(C_2H_5O)_2HCl$. Ber. Sn 37.9, Cl 33.5.
Gef. » 37.5, » 34.8, 34.2.

Die Propylalkohol-Verbindung schmilzt bei 163°.

$SnCl_2(C_3H_7O)_2HCl$. Ber. Sn 34.6, Cl 30.8.
Gef. » 34.39, » 30.38.

Die Frage, ob der Entstehung dieser Reactionsproducte des Zinnchlorids die Bildung von Additionsproducten, entsprechend den Hydraten, vorangeht, glauben wir im Gegensatz zu den Angaben von Werner[3]) und Pfeiffer bejahen zu müssen.

Bringt man nämlich in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung zu Zinnchlorid die annähernd auf zwei Moleküle berechnete Menge stark ge-

---

[1]) H. Aron, Berlin 1903; L. Singer, Budapest 1903; A. Cohn, Berlin 1905.

[2]) Frühere Literatur vergl. Zeitschr. für anorgan. Chem. 17, 108.

[3]) l. c.

kühlten Alkohols, so scheidet sich, ohne dass eine Salzsäureentwickelung beobachtet wird, eine weisse Krystallmasse ab, die schnell auf Thon abgepresst und analysirt wurde. Die Werthe stimmten sehr annähernd auf die Formel: $SnCl_4 . 2(C_2H_5 . OH)$.

Ber. Sn 33.7, Cl 40.2.

Gef. » 34.1, 34.8, » 39.7, 39.3.

Eine ganz analoge Zusammensetzung mit den oben beschriebenen Verbindungen zeigte das Einwirkungsproduct von Zinntetrachlorid auf Phenol. Zu einer Lösung von zwei Mol.-Gew. Phenol in trocknem Chloroform wurde ein Mol.-Gew. Chlorid zugesetzt. Beim Kochen des Gemenges am Rückflusskühler schieden sich schöne, weisse, zu Warzen vereinigte Krystalle aus. An feuchter Luft geben sie Salzsäure ab und zerfliessen; im Exsiccator sind sie beständig. Die getrocknete Substanz wurde analysirt.

$SnCl_2(C_6H_5O)_2HCl$. Ber. Sn 28.9, Cl 25.7, C 35.0, H 2.67.

Gef. » 27.9, 28.2, » 24.96, » 35.1, » 3.82.

Sehr charakteristisch verläuft die Reaction zwischen Zinnchlorid und Salicylsäure oder ihren Derivaten. Zu einer am Rückflusskühler siedenden Lösung von 2 Mol.-Gew. Salicylsäure in Chloroform wurde ein Mol.-Gew. Chlorid zugesetzt und unter Durchleitung von Kohlensäure so lange gekocht, bis ein fein krystallinischer, weisser Körper sich ausschied. Die erhaltene Substanz ist ausserordentlich luftbeständig, leicht löslich in Alkohol und schmilzt bei 150°.

Die Analyse führte zur Formel: $SnCl_2(O . C_6H_4[COOH])_2HCl$.

Ber. Sn 23.8, Cl 21.2, C 33.6, H 2.20.

Gef. » 23.35, » 21.59, » 32.6, » 2.31.

Die Zusammensetzung dieses Stoffes ist ganz analog der der Alkohol- und Phenol-Verbindungen. Diese Thatsache veranlasst uns, für alle diese Verbindungen die Formulirung als Chlorhydrate der Annahme von Pfeiffer vorzuziehen, nach der diese letzte Verbindung die Constitutionsformel $Sn{<}^{Cl_3}_{O.C_6H_4(COOH)} + C_6H_4(COOH).OH$ haben würde.

Es sind offenbar die beiden Moleküle Salicylsäure fester im Complex gebunden als das Eine der drei Chloratome. Aus der alkoholischen Lösung der Verbindung erhält man sie beim Einengen nicht mehr unverändert zurück; setzt man aber zu derselben einige Tropfen Pyridin hinzu, so fällt in sehr luftbeständigen Krystallen das Pyridiniumsalz der Stannidichlorsalicylsäure aus.

$Cl_2Sn(O . C_6H_4[COOH])_2\,2(C_5H_5N)$.

Ber. Sn 19.13, Cl 11.45, C 46.3, N 4.47, H 3.22.

Gef. » 19.10, » 11.15, » 44.37, » 3.98, » 3.58.

Unzweifelhaft lassen sich durch Einwirkung anderer Basen analoge Salze leicht darstellen. Nach diesen Beobachtungen käme dem Complex $SnCl_2(O.C_6H_4[COOH])_2$ gewissermaassen die Rolle eines amphotären Elektrolyten zu, eine Annahme, die durch ähnliche Beobachtungen bei Verbindungen des Titantetrachlorids gestützt wird.

Ueber die Einwirkung von Zinnchlorid auf Salicylsäureester, die etwas anders verläuft, wird später berichtet werden. Beim Zusatze des Chlorids zu einer kochenden Lösung von Salicylamid in trocknem Chloroform erhält man ein Oel, das bald zu einem Krystallkuchen erstarrt. Auch hier führen die Analysen zu der Formel eines Chlorhydrates, das jedoch zwei Moleküle Salzsäure enthält.

$$Cl_2Sn(O.C_6H_4[CO.NH_2])_2(HCl)_2.$$

Ber. Sn 22.14, Cl 26.44, N 5.23.
Gef. » 21.89, » 26.75, » 5.50.

Das ähnliche Verhalten des Titanchlorides mit dem Zinnchlorid ist schon vielfach der Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen; so hat z. B. auch W. v. Kowalevsky[1]) auf die Analogie bei den hydrolytischen Vorgängen hingewiesen, und schon viel früher haben König und v. d. Pfordten[2]) sämmtliche Oxychloride dargestellt, welche die Zwischenstufen zwischen $TiCl_4$ und $Ti(OH)_4$ bilden. Endlich haben bei der Untersuchung der Titanchloridchlorwasserstoffsäure Rosenheim und Schütte[3]) allerdings in nicht ganz reinem Zustande eine Verbindung isolirt, deren Formel $TiCl_3OH + (C_2H_5)_2O$ eine fast vollständige Analogie mit der jüngst von Pfeiffer beschriebenen Verbindung $SnCl_3OH + H_2O + (C_2H_5)_2O$ darstellt.

Die Einwirkung von $TiCl_4$ auf Alkohole verläuft ganz ebenso wie die des Zinntetrachlorids, es scheiden sich nach dem Erhitzen weisse, krystallisirte Verbindungen ab. Im Jahre 1874 hat Demarçay[4]) eine Verbindung des Aethylalkohols dargestellt, der er die Formel $TiCl(C_2H_5O)_3HCl$ zuschrieb. Bei der Untersuchung dieser Verbindung und der des Methylalkohols haben wir bis jetzt etwas abweichende Resultate erhalten, die weiteren Prüfungen unterzogen werden. Die Propylalkoholverbindung dagegen entspricht vollständig der von Demarçay angegebenen Formel: $TiCl(C_3H_7O)_3HCl$.

Ber. Ti 16.20, Cl 24.00.
Gef. » 16.73, » 24.46.

---

1) Zeitschr. für anorgan. Chem. 25, 189.
2) Diese Berichte 21, 1708 [1888].
3) Zeitschr. für anorgan. Chem. 26, 242.
4) Compt. rend. 80, 51.

Diese Formeln sind zwar nicht den der entsprechenden Zinnverbindungen vollständig analog, sie müssen aber, wie auch hier an der Salicylsäureverbindung gezeigt werden kann, am besten als Chlorhydrate aufgefasst werden. Auch noch zahlreiche andere Körper, von denen später berichtet werden wird, rechtfertigen diese Annahme.

Eine ätherische Lösung von drei Mol.-Gew. Salicylsäure, mit einem Mol.-Gew. Chlorid versetzt, giebt in der Siedehitze eine klare, dunkelrothe Lösung, aus der sich bald prachtvolle, rothe Krystalle ausscheiden. Werden sie aus der Lösung entfernt, so geben sie sehr leicht Salzsäure ab und verwittern dabei. Die Analyse führte zu der Formel: $TiCl(O.C_6H_4[COOH])_3HCl$.

Ber. Ti 9.06, Cl 13.4.
Gef. » 9.36, » 13.2.

Bei Anwendung von Titantetrabromid an Stelle des Chlorids erhält man ein analoges Bromhydrat:

$$TiBr(O.C_6H_4[COOH])_3.HBr.$$

Ber. Ti 7.74, Br 25.80, C 40.60.
Gef. » 7.45, » 25.85, » 38.36.

In Alkohol sind diese Körper sehr leicht löslich, können aber aus der Lösung nicht mehr unverändert erhalten werden. Ihre Zusammensetzung ist, wie ersichtlich, der der oben angeführten Alkoholverbindungen ganz analog, sie entspricht aber auch ganz der Constitution der Reactionsproducte von Titan- und Silicium-Chlorid auf 1.3-Diketone, die zuerst W. Dilthey[1]) in ihrer Zusammensetzung richtig erkannt hat[2]).

Fügt man zu den alkoholischen Lösungen dieses Chlorhydrates bezw. Bromhydrates Pyridin, so tritt eine ähnliche, allerdings weitergehende Reaction auf wie beim Zinn. Man erhält in tief gelben Krystallen ein Pyridiniumsalz, das sich aus Alkohol umkrystallisiren lässt und durch Wasser zersetzt wird.

$$O:Ti(O.C_6H_4[COOH])_2 2(C_5H_5N).$$

Ber. Ti 9.67, C 58.20, N 5.65, H 4.03.
Gef. » 9.90, » 59.18, » 5.30, » 4.33.

In diesem Falle hat die Basis nicht nur sämmtliches Chlor des Chlorhydrates eleminirt, sondern auch ein Molekül Salicylsäure aus dem Complex entfernt; der Zusammenhang zwischen diesem Salze und dem Chlorhydrat ist hier nicht so deutlich wie bei den entsprechenden Zinnverbindungen. Das Pyridinsalz leitet sich von einer Oxytitandisalicylsäure ab, die bereits L. Levi[3]) beschrieben hat. Man erhält

---

[1]) Diese Berichte 36, 1595 [1903]; 37, 588 [1904].

[2]) Vergl. Rosenheim, Löwenstamm und Singer, diese Berichte 36, 1833 [1903].

[3]) Ann. chim. phys. [6] 25, 433.

sie nach langem Kochen aus einer benzolischen Lösung, die zwei Mol.-Gew. Salicylsäure und ein Mol.-Gew. Chlorid enthält, als einen rothen, pulvrigen Körper. Durch die Analyse konnte die von Levi angegebene Formel $O:Ti(O.C_6H_4[COOH])_2$ bestätigt werden.

Ueber zahlreiche andere Einwirkungsproducte des Zinn-, sowie auch des Titan-Chlorids auf organische Verbindungen, die zum Theil die hier angegebenen Regelmässigkeiten bestätigen, wird später ausführlich berichtet werden.

Berlin N., 28. Juli 1905. Wissenschaftlich-chemisch. Laboratorium.

---

492. Amé Pictet und Max Mattisson: Ueber Strychninoxyd.

(Eingegangen am 17. Juli 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. L. Spiegel.)

Durch Behandlung des Strychnins mit Wasserstoffsuperoxyd konnten wir eine Reihe von Oxydationsproducten, theils basischer, theils saurer Natur erhalten. Da die Untersuchung dieser Körper, die vielleicht etwas zur Aufklärung der Constitution des Alkaloïds beitragen kann, einige Zeit in Anspruch nehmen wird, so möchten wir heute schon über das erste Glied dieser Reihe gleich berichten, welches sich von allen übrigen durch seine schönen Eigenschaften in willkommener Weise unterscheidet.

Dasselbe entsteht, wenn man fein gepulvertes Strychnin mit ca. 10 Theilen 3-procentiger Wasserstoffsuperoxydlösung auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Das Strychnin löst sich dabei langsam auf, und beim Erkalten scheiden sich grosse, farblose Prismen der neuen Verbindung aus. Die Zusammensetzung derselben entspricht der Formel:

$$C_{21}H_{22}N_2O_3 + 3H_2O.$$

1.5356 g Sbst. verloren bei 110° 0.1998 g. — 0.5312 g Sbst. verloren bei 110° 0.0698 g.

$C_{21}H_{22}N_2O_3 + 3H_2O$. Ber. H_2O 13.36. Gef. H_2O 13.01, 13.14.

0.1791 g entwässerte Sbst.: 0.4712 g CO_2, 0.1037 g H_2O. — 0.1330 g entwässerte Sbst.: 0.3506 g CO_2, 0.0778 g H_2O. — 0.1722 g entwässerte Sbst.: 0.4550 g CO_2, 0.0999 g H_2O. — 0.2881 g entwässerte Sbst.: 21.8 ccm N (22°, 730 mm). — 0.1711 g entwässerte Sbst.: 12.8 ccm N (25°, 734 mm).

$C_{21}H_{22}N_2O_3$.	Ber.	C 72.00,	H 6.29,	N 8.00.
	Gef.	» 71.75, 71.89, 72.06,	» 6.43, 6.50, 6.45,	» 8.24, 8.05.

Der Körper enthält also 1 Atom Sauerstoff mehr als das Strychnin. Seine sämmtlichen Eigenschaften zeigen, dass er in die Klasse der Aminoxyde gehört, deren eine gute Zahl von Vertretern in verschiedenen Reihen der organischen Basen heute bekannt sind, und die

durch die gemeinsame Gruppe $\vdots$N:O charakterisirt sind. Da das Strychnin nur ein basisches Stickstoffatom enthält und durch die Versuche von Auerbach und Wolffenstein[1]) an den Acylpiperidinen bewiesen worden ist, dass der Stickstoff der Gruppe :N.CO.R zur Addition von Sauerstoff nicht befähigt ist, so erhält unser Derivat, unter Zugrundelegung der Tafel'schen Strychninformel, folgenden Ausdruck:

$$\begin{matrix} CO \\ \dot{N} = \end{matrix} \!\!> (C_{20}H_{22}O) \vdots N : O.$$

Das Strychninoxyd krystallisirt aus warmem Wasser, worin es reichlich löslich ist, in langen, prismatischen Nadeln. Durch langsame Verdunstung der kaltgesättigten Lösung erhält man es in grossen, wohlausgebildeten, luftbeständigen Krystallen.

Nach Messungen von Hrn. Dr. S. Ierschoff stellen dieselben die Combination der Basis p = (001) mit dem Makrodoma o' = (101) und dem Brachydoma e' = (011) dar. Sie sind durch das Vorherrschen der Basis p tafelförmig ausgebildet.

Krystallsystem: monoklin-prismatisch.

a : b : c = 2.1280 : 1 : 2.5300.

	Normalwinkel gemessen	berechnet
(001) (101)	49° 56'	—
(001) (011)	68° 26'	—
(011) (101)	76° 14'	76° 19'

Im wasserhaltigen, wie im wasserfreien Zustande schmilzt das Strychninoxyd bei 199° unter Zersetzung und heftigem Schäumen; die dabei entweichenden Dämpfe färben den Fichtenspahn intensiv roth.

In kaltem Wasser ist das Oxyd ziemlich leicht löslich (10 ccm der bei 22° gesättigten Lösung enthalten 0.1864 g wasserfreie Substanz). Die Lösung ist gegen Lakmus und Phenolphtaleïn neutral. Ihr Geschmack ist intensiv bitter. In Alkohol, Eisessig und Chloroform löst sich der Körper leicht, in Benzol wenig, in Aether und Petroleumäther garnicht.

Mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, sowie mit Mandelin's Reagens (vanadinsaures Ammonium in concentrirter Schwefelsäure) giebt das Strychninoxyd genau dieselben Farbenreactionen wie das Strychnin. Mit Schwefelsäure und Salpetersäure giebt es keine Färbung. Die wässrige Lösung wird durch Zusatz von Eisenchlorid in der Kälte nicht verändert, wird aber beim Erwärmen roth.

---

[1]) Diese Berichte 32, 2507 [1899].

Ueber das Verhalten des Strychninoxyds gegen polarisirtes Licht haben wir Folgendes beobachtet:

1. Eine wässrige Lösung, enthaltend 0.6156 g wasserfreie Substanz in 100 ccm, zeigte bei gewöhnlicher Temperatur im 1 dm-Rohr eine Drehung von 0.01^0 nach links.

2. Die kaltgesättigte, wässrige Lösung, enthaltend also 1.864 g wasserfreier Substanz in 100 ccm, gab für die gleiche Länge eine Drehung von 0.035^0 nach links.

Nach diesen Zahlen ergiebt sich das spec. Drehungsvermögen des Strychninoxyds im Mittel $[\alpha]_D = -1.75^0$.

Wie alle Aminoxyde giebt Strychninoxyd seinen Sauerstoff leicht ab. Es bläut Jodkaliumstärkelösung augenblicklich. Auch beim blossen Erwärmen findet die Abspaltung statt; man beobachtet dies am besten, indem man das Oxyd bei Gegenwart von Glycerin langsam erhitzt; zuerst erfolgt Auflösung, dann fängt wenig über 100^0 ein Entweichen von Gasblasen an. Wir erwärmten allmählich bis auf 130^0 und gossen, als die Gasentwickelung aufgehört hatte, in Wasser. Es entstand ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der sich als reines Strychnin erwies.

Die concentrirte wässrige Lösung des Oxyds giebt beim Einleiten von Schwefeldioxyd, unter erheblicher Erwärmung, einen Niederschlag des wenig löslichen Strychninsulfats. Arbeitet man in warmer, verdünnter Lösung und setzt Chlorbaryum zu, so kann aus dem Gewicht des gefällten Baryumsulfats die Menge des Oxydsauerstoffs bestimmt werden:

0.2428 g entwässerte Sbst.: 0.1550 g $BaSO_4$.

$(C_{21}H_{22}N_2O_2)O$. Ber. O 4.57. Gef. O 4.38.

Durch Behandlung des Oxyds mit Natriumnitrit und Salzsäure wird Strychnin ebenfalls regenerirt. Es bilden sich dabei keine Nitroproducte, wie Bamberger und Tschirner[1]) es beim Dimethylanilinoxyd beobachtet haben. Dies scheint darauf hinzudeuten, dass der basische Stickstoff des Strychnins nicht direct an einem Benzolkern gebunden ist.

Das Strychninoxyd ist eine einsäurige Base. Seine Salze sind meistens in Wasser schwer löslich. Sie krystallisiren sämmtlich daraus wasserfrei. Ihre wässrigen Lösungen zeigen eine stark saure Reaction und werden, zum Unterschiede von den Strychninsalzen, durch Ammoniak nicht gefällt. Durch Reductionsmittel, wie schweflige Säure, werden sie in Strychninsalze zurückverwandelt.

[1]) Diese Berichte 32, 1896 [1899].

Das Chlorhydrat wird aus der wässrigen Lösung des Oxyds durch Salzsäure gefällt. Aus Wasser umkrystallisirt, bildet es lange, glänzende Nadeln, die bei 250° sich zu schwärzen beginnen und bei 310° noch nicht geschmolzen sind.

0.2867 g Sbst.: 0.1067 g AgCl. — 0.3627 g Sbst. gab nach Einleiten von Schwefligsäure 0.2140 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{22}N_2O_2:O.HCl$. Ber. Cl 9.17, O 4.14.
Gef. » 9.20, » 4.05.

Die wässrige Lösung des Chlorhydrats giebt mit Platinchlorid einen schweren, orangerothen, aus breiten Nadeln bestehenden Niederschlag des Chlorplatinats. Dasselbe ist in kochendem Wasser fast unlöslich und schmilzt bei 310° noch nicht.

0.2850 g Sbst.: 0.0494 g Pt. — 0.2297 g Sbst.: 0.0403 g Pt.

$(C_{21}H_{22}N_2O_3.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 17.56. Gef. Pt 17.33, 17.54.

Das Jodhydrat fällt als hellgelber Niederschlag aus, wenn man die wässrige Lösung des Oxyds mit wenig Jodwasserstoffsäure versetzt. (Bei einem Ueberschuss des Letzteren wird Jod frei gemacht, und es entstehen rothgelbe, in kochendem Wasser unlösliche Perjodide.) Das Salz wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in hellgelben, viereckigen Tafeln erhalten, die bei 253° unter Zersetzung schmelzen.

0.2422 g Sbst.: 0.1182 g J.

$C_{21}H_{22}N_2O_3.HJ$. Ber. J 26.56. Gef. J 26.38.

Das Nitrat haben wir dargestellt, indem wir das Oxyd in Alkohol lösten, Salpetersäure zusetzten und Aether langsam zufliessen liessen. Das Salz scheidet sich dann in kleinen, weissen Nadeln ab. Es ist auch in Wasser wenig löslich und krystallisirt daraus in kleinen, durchsichtigen Prismen. Schmp. bei ca. 250° unter Zersetzung.

0.2597 g Sbst.: 24 ccm N (23°, 735 mm).

$C_{21}H_{22}N_2O_3.HNO_3$. Ber. N 10.17. Gef. N 10.31.

Das saure Sulfat entsteht, wenn man die warme, alkoholische Lösung des Oxyds mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt. Beim Erkalten krystallisiren grosse, vierseitige Prismen aus. Dieselben sind in Wasser etwas löslicher als die übrigen Salze. Ihr Schmelzpunkt liegt über 300°.

0.2949 g Sbst.: 0.1539 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{22}N_2O_3.H_2SO_4$. Ber. H_2SO_4 21.88. Gef. H_2SO_4 21.91.

Das Pikrat bildet gelbe, längliche Tafeln. Schmp. 208° unter Zersetzung.

0.1344 g Sbst.: 15.4 ccm N (26°, 729.5 mm).

$C_{21}H_{22}N_2O_3.C_6H_2(NO_2)_3OH$ Ber. N 12.09. Gef. N 12.12.

Ebenso wenig wie die übrigen bekannten Aminoxyde liefert das Strychninoxyd ein Jodmethylat. Durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Oxyd bei 100° erhielten wir nur Strychninjodmethylat.

Dasselbe krystallisirte aus warmem Wasser in farblosen, 1 Mol. Wasser enthaltenden Blättchen und schmolz bei 301°.

0.2942 g lufttrockne Sbst. verlor bei 110° 0.0110 g. — 0.2822 g entwässerte Sbst.: 0.1372 g AgJ.

$C_{21}H_{22}N_2O_2.CH_3J + H_2O$. Ber. H_2O 3.66, J 26.79.
Gef. » 3.74, » 26.29.

Nach Versuchen, die Hr. Dr. A. Babel an Fröschen und Meerschweinchen anstellte, bewirkt die subcutane Einspritzung des Strychninoxyds oder seines Chlorhydrats ähnliche Erscheinungen wie die des Strychnins, doch mit dem Unterschiede, dass die krampferregende Wirkung ziemlich abgeschwächt ist, während die paralysirende Wirkung intensiver hervortritt. Die Giftigkeit ist erheblich kleiner als die des Strychnins. Die letale Dosis beträgt, auf 100 g Körpergewicht berechnet:

beim Frosch 0.016—0.020 g,
beim Meerschweinchen 0.006—0.0072 g.

Aus der Existenz des Strychninoxyds kann man denselben Schluss für die Constitution des Strychnins ziehen, wie es kürzlich Freund[1]) für diejenige des Cevins, des Spaltungsproductes des Cevadins, gethan hat. Es haben sich nämlich bis jetzt nur diejenigen tertiären Basen (Trialkylamine, *N*-Alkylpiperidine, Dimethylanilin, Tropin, Nicotin) in Aminoxyde überführen lassen, bei denen der Stickstoff an drei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden ist. Man darf also annehmen, dass diese Bedingung auch beim basischen Stickstoff des Strychnins erfüllt ist. Da man nun weiss, dass kein Alkylrest an diesem Stickstoff hängt, so wird dadurch sehr wahrscheinlich gemacht, dass derselbe gleichzeitig zwei Ringsystemen angehört, wie man es heute für mehrere andere Alkaloïde (Cinchonin, Berberin, Corydalin) annimmt. Es muss hervorgehoben werden, dass Tafel[2]) durch andere Betrachtungen zu demselben Schluss gekommen ist.

In ähnlicher Weise wie Pinner und Wolffenstein[3]) aus dem Nicotinoxyd durch Wasserentziehung zum Dehydronicotin gelangt sind, haben wir versucht, das Strychninoxyd in ein Dehydrostrychnin, $C_{21}H_{20}N_2O_2$, zu verwandeln. Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure, Zinkchlorid oder Essigsäureanhydrid haben wir einen Körper erhalten, der sich von Strychnin und Strychninoxyd durch seine schwach basischen Eigenschaften unterscheidet. Wir beabsichtigen, denselben näher zu studiren.

[1]) Diese Berichte 37, 1946 [1904]. [2]) Ann. d. Chem. 301, 294 [1898].
[3]) Diese Berichte 25, 1428 [1892].

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass Brucin mit Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls ein schön krystallisirtes Oxyd giebt, mit dessen Untersuchung der Eine von uns auch beschäftigt ist.

Bei einem Theile der vorliegenden Versuche hat uns Hr. Dr. H. Ernst in sehr dankenswerther Weise unterstützt.

Genf, Pharm.-chem. Laboratorium der Universität.

---

493. A. Bacovescu und Amé Pictet: Ueber Isostrychnin.

(Eingeg. am 17. Juli 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. L. Spiegel.)

Im Jahre 1879 untersuchten Gal und Etard[1]) die Einwirkung von Barytwasser auf Strychnin und erhielten dabei zwei »Hydrate« des Alkaloïdes:

das Dihydrostrychnin, $C_{21}H_{26}N_2O_4 (C_{21}H_{22}N_2O_2 + 2H_2O)$ und
das Trihydrostrychnin, $C_{21}H_{28}N_2O_5 (C_{21}H_{22}N_2O_2 + 3H_2O)$.

Zwölf Jahre später nahm Tafel[2]) das Studium dieser Reaction wieder auf, konnte aber nur die erste der beiden genannten Verbindungen finden. Er bestätigte für den über Schwefelsäure getrockneten Körper die von Gal und Etard ermittelte Zusammensetzung, bemerkte jedoch, dass er bei 135° ein Molekül Krystallwasser verliert, dass ihm also die Formel $C_{21}H_{24}N_2O_3 + H_2O$ zukommen muss. Somit erschien die Substanz als ein Isomeres des Strychnols, welches Loebisch und Schoop[3]) durch Behandeln des Strychnins mit alkoholischem Natron erhalten hatten.

Bei der näheren Untersuchung dieser Körper erkannte Tafel weiter, dass Strychnol und Dihydrostrychnin Imidosäuren sind, und unter einander die grösste Analogie zeigen, sodass beide durch dieselbe Formel

$$(C_{20}H_{22}NO) \begin{matrix} \nearrow COOH \\ \searrow NH \end{matrix}$$

auszudrücken sind. Die Ursache der Isomerie, die nicht weiter aufgeklärt wurde, liegt also in der Structur der in Klammern gesetzten Gruppe.

---

[1]) Bull. Soc. chim. [2] 31, 98 [1879].
[2]) Ann. d. Chem. 264, 33 [1891].
[3]) Monatsh. für Chem. 7, 83 [1886].

Um die Säurenatur der beiden Körper, sowie ihren engen Zusammenhang besser hervortreten zu lassen, schlug Tafel vor, die von ihren Entdeckern gewählten Namen zu verlassen, und führte die Bezeichnungen Strychninsäure für das Strychnol und Isostrychninsäure für das Dihydrostrychnin ein.

Der Hauptunterschied zwischen den beiden Isomeren liegt, wie Tafel fand, in ihrem Verhalten gegen Mineralsäuren und gegen Wärme. Wird Strychninsäure mit verdünnter Salzsäure gekocht oder im Wasserstoffstrom auf 190° erhitzt, so verliert sie die Elemente eines Moleküls Wasser und regenerirt unter Ringschliessung ihr inneres Anhydrid, das Strychnin:

$$(C_{20}H_{22}NO)\lessgtr^{COOH}_{NH} = (C_{20}H_{22}NO)\lessgtr^{CO}_{N} + H_2O.$$

Die Isostrychninsäure dagegen wird unter gleichen Umständen nicht verändert, und es gelang Tafel nicht, aus derselben durch Wasserabspaltung ein Isostrychnin darzustellen, welches zu dem natürlichen Alkaloïd in derselben Beziehung gestanden hätte, wie die Isostrychninsäure zur Strychninsäure.

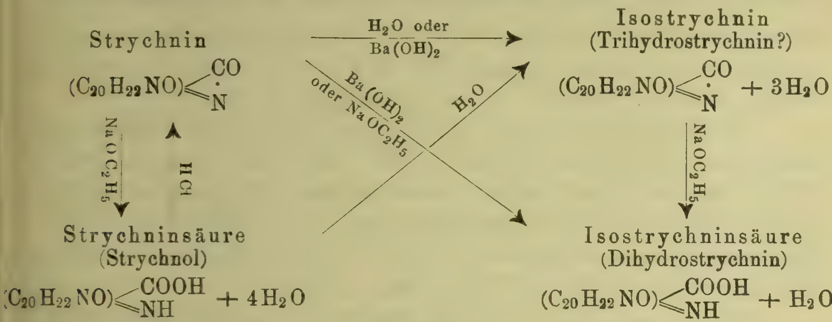
Dieses Isostrychnin haben wir nun auf einem anderen Wege erhalten, nämlich durch Erwärmen von Strychnin mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 160—180°. Wird diese Temperatur überschritten, so bilden sich Harze. Sonst löst sich allmählich im Laufe einiger Stunden das Strychnin klar auf, und beim Erkalten, resp. Concentriren der fast farblosen Lösung krystallisiren schöne, lange Nadeln der neuen Verbindung aus. Denselben Körper haben wir auch durch gleiche Behandlung der Strychninsäure erhalten; man muss dann etwas höher, bis auf 205°, erhitzen. Die Ausbeute beträgt 70—75 pCt.

Dass der so entstandene Körper wirklich Isostrychnin im Sinne obiger Auffassung, d. h. das innere Anhydrid der Isostrychninsäure ist, folgt aus der Thatsache, dass er diese Säure durch Kochen mit alkoholischer Natriumäthylatlösung liefert, also unter den gleichen Bedingungen, bei welchen Strychnin in Strychninsäure übergeht.

Zugleich ist dieses Isostrychnin wahrscheinlich mit dem Trihydrostrychnin von Gal und Etard identisch. Die genaue Identificirung ist bei der spärlichen Beschreibung, welche die Autoren von diesem Körper geben, leider nicht möglich. Die Zusammensetzung des lufttrocknen Isostrychnins ist dieselbe wie die des Trihydrostrychnins, auch stimmen die meisten Eigenschaften und das Verhalten der beiden Verbindungen gegen gewisse Agentien gut überein; dagegen liessen sich einige Farbenreactionen des Trihydrostrychnins beim Isostrychnin

nicht wiederfinden, was möglicherweise auch davon herrühren könnte, dass Gal und Etard ihre Verbindung nicht in ganz reinem Zustande in den Händen hatten.

Der genetische Zusammenhang dieser verschiedenen Umwandelungsproducte des Strychnins kann folgendermaassen veranschaulicht werden:



Isostrychnin.

Das directe Product der Einwirkung von Wasser auf Strychnin oder Strychninsäure erhält man durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in Form schmaler, prismatischer Nadeln, deren Länge 2 cm erreichen kann. Dieselben schmelzen ohne Zersetzung bei 214.5°. Sie lösen sich ziemlich leicht in kochendem Wasser (in ca. 65 Theilen), wenig in kaltem, jedoch genügend, um ihm eine ausgesprochene alkalische Reaction zu ertheilen. In Alkohol, Eisessig und verdünnten Mineralsäuren ist der Körper leicht löslich, in Alkalien unlöslich. In Benzol und Chloroform löst er sich schwer, in Aether und Petroleumäther sehr schwer. In festem Zustande ist er luftbeständig; in saurer Lösung aber, oder in Berührung mit Alkalien zersetzt er sich allmählich unter Braunfärbung.

Die Zusammensetzung der lufttrocknen Substanz entspricht derjenigen des Trihydrostrychnins:

0.1201 g Sbst.: 0.2853 g CO_2, 0.0770 g H_2O.

$C_{21}H_{28}N_2O_5$. Ber. C 64.95, H 7.22.
Gef. » 64.79, » 7.12.

(Gal und Etard hatten C 65.2 und H 7.8 gefunden.)

Die Substanz enthält aber 3 Mol. Krystallwasser, welche sie bei 110° verliert.

0.7723 g Sbst. verloren 0.1061 g. — 0.5534 g Sbst. verloren 0.0762 g.

$C_{21}H_{22}N_2O_2 + 3H_2O$. Ber. H_2O 13.92. Gef. H_2O 13.74, 13.77.

Die Analyse der wasserfreien Substanz ergab:

0.2450 g Sbst.: 0.6740 g CO_2, 0.1505 g H_2O. — 0.2602 g Sbst.: 0.7180 g CO_2, 0.1549 g H_2O. — 0.2062 g Sbst.: 15.9 ccm N (21°, 731 mm). — 0.1427 g Sbst.: 11 ccm N (24°, 729 mm).

$C_{21}H_{22}N_2O_2$. Ber. C 75.45, H 6.59, N 8.38
Gef. » 75.02, 75.26, » 6.83, 6.61, » 8.43, 8.33.

Das entwässerte Isostrychnin krystallisirt aus Benzol in kleinen, glänzenden Nadeln. Es schmilzt bei derselben Temperatur wie die wasserhaltige Substanz, nämlich bei 214—215°. Sein Geschmack ist ebenso intensiv bitter wie der des Strychnins.

Mit Kaliumbichromat und concentrirter Schwefelsäure giebt Isostrychnin eine violette Färbung, die bald in eine gelbe und endlich in eine hell blaugrüne übergeht, während beim Strychnin die ursprüngliche violette Farbe in eine dauernd gelbe umschlägt. Nach Tafel[1]) soll diese Farbenreaction auch für viele Anilide charakteristisch sein und durch die Gruppe .CO.N: bedingt werden.

Bromwasser erzeugt in der wässrigen Lösung des Isostrychnins einen hellgelben Niederschlag, aber keine Färbung, zum Unterschied von der Isostrychninsäure, die dabei purpurroth wird.

Diese zwei Reactionen stimmen nicht mit den Angaben von Gal und Etard überein, nach welchen das Trihydrostrychnin keine Färbung mit Kaliumbichromat und eine intensive purpurne Färbung mit Bromwasser geben soll.

Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung des Isostrychnins in der Kälte nicht; beim Erwärmen wird die Flüssigkeit roth.

Durch Zusatz von Salpetersäure wird die Lösung der Base in concentrirter Schwefelsäure nicht verändert (Unterschied von Strychninsäure und Isostrychninsäure, die dabei eine rothe Färbung geben).

Mit Mandelin's Reagens färbt sich Isostrychnin wie Strychnin blauviolett; die Lösung wird allmählich hellbraun (beim Strychnin orangeroth).

Das Isostrychnin reducirt Gold- und Platin-Salze in der Wärme und Silberlösung unter Spiegelbildung.

In alkoholischer Lösung (0.1324 g Sbst. in 10 ccm) ist Isostrychnin optisch inactiv. Dieser Umstand hatte uns zuerst vermuthen lassen, dass die Wirkung des Wassers bei hoher Temperatur auf das Strychnin auf einer blossen Racemisirung beruhe, wie es zum Beispiel beim Nicotin der Fall ist[2]). Das verschiedene chemische Verhalten der beiden Basen und besonders ihrer Hydrate, Strychninsäure und Isostrychninsäure, zeigt aber, dass wir hier wirklich mit einer Structurisomerie zu thun haben.

[1]) Ann. d. Chem. 268, 233 [1892].

[2]) Pictet u. Rotschy, diese Berichte 33, 2353 [1900].

Das Isostrychnin bildet mit Säuren Salze, die sich von denjenigen des Strychnins durch ihre grössere Löslichkeit in Wasser und durch ihre geringe Krystallisationsfähigkeit unterscheiden. Wie die Analyse des Chlorhydrats zeigt, verhält sich dabei das Isostrychnin wie eine einsäurige Base.

Dieses Chlorhydrat bildet kleine, farblose Krystalle, die 3 Mol. Wasser enthalten und bei ca. 314° unter Zersetzung schmelzen.

0.3641 g Sbst. verloren bei 110° 0.0456 g.

$C_{21}H_{22}N_2O_2.HCl + 3H_2O$. Ber. H_2O 12.72. Gef. H_2O 12.52.

0.2144 g entwässerte Sbst.: 0.0836 g AgCl.

$C_{21}H_{22}N_2O_2.HCl$. Ber. Cl 9.57. Gef. Cl 9.64.

In der Lösung des Chlorhydrats erzeugen Platin- und Gold-Chlorid amorphe, hellgelbe Fällungen. Mit Quecksilberchlorid entsteht ein krystallinisches, bei 228° schmelzendes Doppelsalz, mit Pikrinsäure gelbe, an der Luft roth werdende Krystalle, die sich bei ca. 245°, ohne zu schmelzen, schwärzen.

Gall und Etard geben an, dass concentrirte Kalilauge das Trihydrostrychnin angreift, unter Bildung eines Oeles, welches einen ausgesprochenen Chinolingeruch besitzt. Beim Isostrychnin haben wir beobachtet, dass es sich beim Kochen mit Alkalien in ein braunes Pech verwandelt, indem sich eine ölige Base mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Letztere Substanz, die in der That einen an Chinolin erinnernden Geruch verbreitet, bildet sich aber nur in kleinen Mengen, und es war uns bis jetzt nicht möglich, eine genügende Quantität derselben zu erhalten, um über ihre Natur etwas Bestimmtes zu erfahren.

Durch 6-stündiges Kochen mit alkoholischer Natriumäthylatlösung wird Isostrychnin in Isostrychninsäure übergeführt. Strychninsäure bildet sich dabei nicht. Das Product besitzt die Zusammensetzung und alle von Tafel[1]) angegebenen Eigenschaften und Farbenreactionen.

0.2289 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.6010 g CO_2, 0.1440 g H_2O.

$C_{21}H_{24}N_2O_3$. Ber. C 71.59, H 6.81.

Gef. » 71.61, » 6.99.

Der directe Vergleich mit einer Probe aus Strychnin bereiteter Isostrychninsäure zeigte uns die vollkommene Identität der beiden Körper.

Hr. Dr. B. Wiki hat auf unsere Bitte im hiesigen Universitätslaboratorium für experimentelle Therapie die physiologische Wirkung des Isostrychnins an Fröschen, Meerschweinchen und Kaninchen geprüft, wofür wir ihm hier unseren besten Dank ausdrücken. Die Hauptresultate seiner Untersuchung sind folgende:

[1]) Ann. d. Chem. 264, 69 [1891].

Die Giftigkeit des Isostrychnins, verglichen mit der des Strychnins, ist gering. Die tödtliche Gabe beträgt, auf 1 Kilo Körpergewicht berechnet:

bei Kaninchen ca. 0.02 g,
bei Meerschweinchen 0.035—0.04 g.

Nach subcutaner Einspritzung, oder nach Injection in das Blut von Säugethieren, führt das Isostrychnin den Tod durch Athmungslähmung herbei. Je nach der Grösse der angewandten Dosis, und je nach der Art der Einführung des Giftes in den Organismus, ist der Tod des Thieres von mehr oder weniger starken, aber nie fehlenden Krampferscheinungen begleitet, die nicht einzig von der Asphyxie abhängen, sondern theilweise vom Isostrychnin selbst ausgelöst werden. Der Respirationsstillstand ist nicht centralen Ursprungs, sondern durch die curare-artige Lähmung der Endigungen der motorischen Nerven bedingt.

Bevor diese Lähmung eintritt, bewirkt das Isostrychnin eine Steigerung der Reflexerregbarkeit des Centralnervensystems, die unter Umständen bis zum Tetanus gehen kann.

Ein Einfluss des Isostrychnins auf die sensiblen Nerven scheint nicht vorhanden zu sein.

Die Wirkung nicht tödtlicher Gaben ist ziemlich schnell vorübergehend. Es ist daher anzunehmen, dass das Gift im Organismus rasch zerstört oder ausgeschieden wird.

Es besteht also ein ganz gewaltiger Unterschied zwischen Strychnin und Isostrychnin. Letzteres ist ein dem Curare ähnlich wirkendes Gift. Man kann es viel besser mit dem Brucin als mit dem Strychnin vergleichen.

Strychnin — Brucin — Isostrychnin — Curare bilden eine fortlaufende Reihe, in welcher die krampferregende Wirkung vom ersten zum letzten Gliede abnimmt, während die die motorischen Nervenendigungen lähmende Wirkung in der gleichen Reihenfolge zunimmt.

Genf, Pharm.-chem. Laboratorium der Universität.

494. Alfred Einhorn und Gustav Schupp: Ueber Benzoylirung des Salicylamids.

[Mittheilung aus dem Laborat. der Königl. Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 4. August 1905.)

Gerhardt und Chiozza[1]) haben schon im Jahre 1856 durch Erhitzen von Salicylamid mit Benzoylchlorid oder Benzamid das Benzoylsalicylamid vom Schmp. 200° dargestellt. Demselben wurde bisher die Formel $C_6H_5.CO.O.C_6H_4.CO.NH_2$ zugeschrieben, trotzdem seine Eigenschaften — es löst sich in Lauge und Ammoniak mit gelber

[1]) Jahresbericht 1856, 502; vergl. auch Limpricht, Ann. d. Chem. 99, 249 [1856].

Farbe und scheidet aus ammoniakalischer Lösung auf Zusatz von Blei- und Silber-Salzen gelbe Metallsalze ab — mit dieser Annahme nicht recht übereinstimmen; auch spricht gegen diese die gelbröthliche Färbung, welche, wie wir beobachteten, auf Zusatz von Eisenchlorid zur alkoholischen Lösung des Benzoylsalicylamids entsteht und welche an die gelbrothe bis blutrothe Färbung erinnert, die Disalicylamid nach Schulerud (Journ. für prakt. Chem. [2] 22, 289) unter den gleichen Umständen giebt.

Besonders verdächtig erschien uns jedoch das indifferente Verhalten der Verbindung gegen Formaldehyd, der, wie der Eine von uns in einer ausführlichen Abhandlung demnächst zeigen wird, ein untrügliches Reagens auf Säureamide ist, und sich mit denselben zu *N*-Methylolverbindungen $R.CO.NH.CH_2.OH$ vereinigt.

Aus allen diesen Gründen haben wir die Verbindung von Gerhardt und Chiozza einer Prüfung unterzogen, die uns dazu geführt hat, sie als das *N*-Benzoylsalicylamid, $HO.C_6H_4.CO.NH.CO.C_6H_5$, anzusprechen.

Limpricht[1]) hat bereits ein gelbes Silbersalz des Benzoylsalicylamids von der Formel $C_{14}H_{10}O_3NAg$ dargestellt und analysirt; uns ist es gelungen, ein analoges, gelbes Piperidinsalz zu gewinnen und ein fast weisses Salz, welches auf zwei Moleküle Amid ein Molekül Piperidin enthält; auch haben wir ein goldgelbes Natriumsalz hergestellt, welches sich ebenfalls als eine Doppelverbindung von Benzoylsalicylamid mit dessen Natriumsalz erwies. Diese Natriumverbindung, welche, wie die anderen erwähnten Salze, in Wasser nahezu unlöslich ist, entsteht aus dem Benzoylsalicylamid nicht nur mit verdünnter Sodalösung, sondern auch, wenn man dasselbe in sehr verdünnter Natronlauge auflöst und dann durch Einleiten von Kohlensäure sofort ausfällt. Wenn auch bei dieser Operation der grösste Theil des Benzoylsalicylamids der Spaltung in die Componenten anheimfällt, so beweist der Versuch doch, dass das Metall in dem Natriumsalz nicht am Phenolhydroxyl, sondern an der sauren Imidgruppe sitzt:

$$HO.C_6H_4.CO.N(Na).CO.C_6H_5 + HO.C_6H_4.CO.NH.CO.C_6H_5.$$

Dementsprechend wird man für das gelbe Silber- und Piperidin-Salz die analoge Constitution $\begin{matrix}HO.C_6H_4.CO\\C_6H_5.CO\end{matrix}\!\!>N.Ag$ (Piperidin) annehmen dürfen, und es scheint wahrscheinlich, dass in der weissen Doppelverbindung von Benzoylsalicylamid mit dessen Piperidinsalz die Base nicht am Stickstoff, sondern am Phenolhydroxyl sitzt:

$$C_5H_{10}:NH, OH.C_6H_4.CO.NH.CO.C_6H_5 \\ + HO.C_6H_4.CO.NH.CO.C_6H_5.$$

---

[1]) Ann. d. Chem. 99, 249 [1856].

Um noch einen weiteren Beweis dafür zu erbringen, dass das Benzoylsalicylamid von Gerhardt und Chiozza, welches sich übrigens auch aus Salicylamid sowohl mit Benzoylchlorid als wie mit Benzoësäureanhydrid durch Erwärmen in Pyridinlösung[1]) darstellen lässt, das Benzoyl am Stickstoff enthält, haben wir versucht, auch eine zweite Benzoylgruppe in dasselbe einzuführen, was beim Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid leicht gelingt; man erhält dann ein Dibenzoylsalicylamid vom Schmp. 126—128°, welches mit Eisenchlorid keine Farbenreaction mehr giebt, woraus hervorgeht, dass das neu eingetretene Benzoyl sich an das Phenolhydroxyl begeben hat:

$$C_6H_4<^{O.CO.C_6H_5}_{CO.NH.CO.C_6H_5}.$$

Dieses Dibenzoylsalicylamid lässt sich nicht nur aus Salicylamid durch Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid oder durch Einwirkung von Benzoylchlorid in Pyridin in der Kälte direct herstellen, sondern es entsteht auch in geringer Menge, wenn man das Salicylamid unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln mit Benzoylchlorid der Schotten-Baumann'schen Reaction unterwirft. Dabei wird aber gleichzeitig und vorwiegend Tribenzoylsalicylamid vom Schmp. 182—184° gebildet: $C_6H_4<^{O.CO.C_6H_5}_{CO.N(CO.C_6H_5)_2}$.

Titherley[2]) hat ein Verfahren zur Darstellung *N*-acylirter Säureamide durch Einwirkung der Säureester auf die Natriumsalze der Säureamide aufgefunden und auch bereits den Salicylsäureester auf Benzamidnatrium einwirken lassen; er bekam hierbei ein Reactionsproduct vom Schmp. 122°, das in seinen Eigenschaften so vollständig vom *N*-Benzoylsalicylamid abweicht, dass wir uns veranlasst sahen, den Titherley'schen Versuch zu wiederholen; dabei erhielten wir jedoch nicht die Verbindung vom Schmp. 122°, sondern statt derselben in geringer Menge das erwartete *N*-Benzoylsalicylamid vom Schmp. 200—202°, welches hier im Sinne der Interpretation Titherleys gemäss folgender Gleichung entstanden ist:

$$C_6H_4<^{OH}_{COOCH_3} + NaHN.CO.C_6H_5$$
$$= CH_3ONa + C_6H_4<^{OH}_{CO.NH.CO.C_6H_5}.$$

Wie uns Hr. Professor Titherley mittheilte, konnte er bei der Wiederholung des Versuchs unsere Beobachtung bestätigen.

---

[1]) Vergl. Auwers, diese Berichte 37, 3899 [1904].

[2]) Journ. chem. Soc. 81, 1520.

Experimenteller Theil.

N-Benzoyl-salicylamid, $HO.C_6H_4.CO.NH.CO.C_6H_5$.

Wir haben diese Verbindung in der Regel nach der Vorschrift von Gerhardt und Chiozza dargestellt, die eine nahezu quantitative Ausbeute gewährleistet; man erhält sie jedoch auch bei der Einwirkung von Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid auf Salicylamid in Pyridinlösung.

Trägt man z. B. 4.1 g Benzoylchlorid allmählich in eine mit Eis gekühlte Lösung von 4 g Salicylamid in 20 g Pyridin ein, erwärmt noch einige Stunden auf dem Wasserbade und giesst die Flüssigkeit dann auf Eis, so scheidet sich das *N*-Benzoylsalicylamid zunächst harzig ab, es wird jedoch bald fest (Ausbeute 6.7 g).

Erwärmt man eine Lösung von 1 g Salicylamid und 0.8 g Benzoësäureanhydrid in 10 g Pyridin 2 Stunden auf dem Wasserbade und trägt sie dann in Eiswasser ein, so erhält man 0.9 g Benzoylsalicylamid.

Nach dem Titherley'schen Verfahren ist es ebenfalls gelungen, das *N*-Benzoylsalicylamid darzustellen. Giebt man 1.6 g Salicylsäuremethylester zu 1 g Bensamidnatrium, so erwärmt sich die Masse, die man im Oelbade auf 170° erhitzt, und es tritt innerhalb ½ Stunde vollständige Lösung ein. Man lässt dann erkalten und digerirt die entstandene harzige Masse mit Wasser, wobei ein Theil in Lösung geht; säuert man die zuvor filtrirte, alkalische Flüssigkeit jetzt an, so erhält man eine ölige Ausscheidung, die allmählich fest wird. Das Rohproduct, dessen Menge nur 0.3 g beträgt, besteht aus mit Salicylsäure verunreinigtem *N*-Benzoylsalicylamid und lässt sich durch Umkrystallisiren aus Xylol oder Sprit unschwer reinigen.

Das *N*-Benzoylsalicylamid ist sehr schwer löslich, jedoch lässt es sich aus viel Alkohol, Holzgeist, Aceton, Eisessig oder Xylol umkrystallisiren und wird dabei in sternförmig angeordneten Nädelchen erhalten; es schmilzt bei 200—202°. Die Spritlösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid gelblich-roth. Mit Soda liefert das *N*-Benzoylsalicylamid ein anomales, gelbes Salz; mit Natronlauge färbt es sich ebenfalls gelb, dieselbe spaltet aber die Verbindung schon in der Kälte in die Componenten.

Das Molekulargewicht haben wir ebullioskopisch in alkoholischer Lösung bestimmt.

0.1567 g Sbst. in 15.8 g absolutem Alkohol ergaben eine Siedepunktserhöhung von 0.045°. — 0.1241 g Sbst. in 15.7 g absolutem Alkohol ergaben eine Siedepunktserhöhung von 0.035°.

Ber. M 241. Gef. M 253.5, 259.7.

Doppelverbindung von *N*-Benzoyl-salicylamidnatrium und *N*-Benzoyl-salicylamid,

$$HO.C_6H_4.CO.N(Na).CO.C_6H_5 + HO.C_6H_4.CO.NH.CO.C_6H_5.$$

Digerirt man *N*-Benzoylsalicylamid einige Stunden mit verdünnter Sodalösung, wobei sich die Masse intensiv gelb färbt, so entsteht die

Doppelverbindung, welche man abfiltrirt, mit Wasser, in welchem sie kaum löslich ist, auswäscht und aus Sprit oder Holzgeist umkrystallisirt. Sie bildet goldgelbe Nädelchen und liefert mit verdünnter Salzsäure das *N*-Benzoylsalicylamid zurück.

0.2456 g Sbst.: 0.0324 g Na_2SO_4. — 0.2818 g Sbst.: 0.0366 g Na_2SO_4.

$C_{28}H_{21}O_6N_2Na$. Ber. Na 4.56. Gef. Na 4.27, 4.21.

Dieses anomale Salz scheidet sich auch ab, wenn man das *N*-Benzoylsalicylamid in sehr verdünnter Natronlauge auflöst und in die gelbgrün gefärbte Flüssigkeit sofort Kohlensäure einleitet. Die Ausbeute ist in diesem Fall jedoch gering, weil die Hauptmenge des *N*-Benzoylsalicylamids in die Componenten gespalten wird.

0.3236 g auf diesem Wege hergestellte Substanz gaben 0.0438 g Na_2SO_4.

$C_{28}H_{21}O_6N_2Na$. Ber. Na 4.56. Gef. Na 4.38.

N-Benzoyl-salicylamidpiperidin,

$$\begin{matrix} HO.C_6H_4.CO \\ C_6H_5.CO \end{matrix}\!\!>NH.C_5H_{10}:NH.$$

Giebt man zu einer Suspension von 1 g *N*-Benzoylsalicylamid in 10 ccm absolutem Alkohol 0.5 g Piperidin, so findet Erwärmung statt, und es erfolgt unter intensiver Gelbfärbung völlige Lösung. Verdunstet man dann den Alkohol im Vacuum, so hinterbleibt eine mit Krystallen durchsetzte, verschmierte Reactionsmasse, die beim Digeriren mit Aether das Piperidinsalz in Form eines gelben Pulvers liefert. Dasselbe krystallisirt aus Sprit in gelben Nadeln; es schmilzt bei 145—147° und ist in kaltem Wasser kaum löslich.

0.1239 g Sbst.: 0.314 g CO_2, 0.0788 g H_2O. — 0.1862 g Sbst.: 0.4774 g CO_2, 0.114 g H_2O. — 0.1239 g Sbst.: 9.4 ccm N (15°, 733 mm).

$C_{19}H_{22}O_3N_2$.	Ber.	C 69.94,	H 6.75,	N 8.59.
	Gef.	» 69.12, 69.92,	» 7.07, 6.80,	» 8.57.

Doppelverbindung von *N*-Benzoyl-salicylamidpiperidin und *N*-Benzoyl-salicylamid,

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix} OH.C_5H_{10}.NH \\ CO.NH.CO.C_6H_5 \end{matrix} + C_6H_4\!<\!\begin{matrix} OH \\ CO.NH.CO.C_6H_4 \end{matrix}.$$

Fügt man nur 0.25 g Piperidin zu 1 g Monobenzoylsalicylamid, welches in 10 ccm Alkohol aufgeschlämmt ist, so erwärmt sich die Flüssigkeit ebenfalls; es findet unter Gelbfärbung Lösung statt, und beim vorsichtigen Eindunsten hinterbleiben winzige sternförmige Krystalle, die in einer Harzmasse eingebettet sind. Man reinigt die Substanz mit Aether und krystallisirt sie dann aus Sprit um, aus dem sich die Doppelverbindung in fast weissen Nädelchen abscheidet; sie schmilzt bei 153—155° und ist in kaltem Wasser nicht löslich.

0.2128 g Sbst.: 0.5409 g CO_2, 0.1147 g H_2O. — 0.1531 g Sbst.: 10.2 ccm N (14°, 733 mm).

$C_{33}H_{33}O_6H_3$. Ber. C 69.84, H 5.82, N 7.41.
Gef. » 68.32, » 5.99, » 7.55.

Dibenzoyl-salicylamid, $C_6H_4<\begin{matrix}O.CO.C_6H_5\\CO.NH.CO.C_6H_5\end{matrix}$.

Zur Darstellung der Verbindung haben wir uns in der Regel des folgenden Verfahrens bedient.

5 g Salicylamid werden in 30 g Pyridin gelöst und unter Eiskühlung 15 g Benzoylchlorid hinzugegeben, wobei sich die Flüssigkeit roth färbt. Nach ca. 24 Stunden giesst man sie auf Eis; es scheidet sich dann das Dibenzoylsalicylamid (10 g) zunächst als Harz ab, welches allmählich erstarrt.

Weicht man von dieser Vorschrift ab und erwärmt eine Pyridinlösung, welche Salicylamid und einen Ueberschuss von Benzoylchlorid enthält, einige Stunden auf dem Wasserbade, so resultirt nur *N*-Benzoylsalicylamid.

Wir haben beobachtet, dass das Dibenzoylsalicylamid auch entsteht, wenn man Salicylamid oder *N*-Monobenzoylsalicylamid mit der doppelten Gewichtsmenge Benzoësäureanhydrid 10—12 Stunden auf ca. 110° erhitzt. Zur Isolirung desselben behandelt man die Reactionsmasse mit Aether, der nur die Verunreinigungen fortnimmt, das Dibenzoylsalicylamid aber nicht auflöst.

Das Dibenzoylsalicylamid ist, mit Ausnahme von Aether, in den meisten organischen Solventien löslich und krystallisirt aus Sprit in kleinen Nadeln vom Schmp. 126—128°; mit Eisenchlorid giebt es keine Farbenreaction, in verdünnter Salzsäure ist es unlöslich, gegen Sodalösung beständig. Hingegen wird es von Alkalilauge unter Abspaltung beider Benzoylgruppen zersetzt. Erwärmt man das Dibenzoylsalicylamid mit Pyridin 6 Stunden auf dem Wasserbade, so verändert es sich nicht, fügt man aber der Pyridinlösung vor dem Erwärmen die molekulare Menge Benzoylchlorid hinzu, so wird die *O*-Benzoylgruppe abgespalten, und es resultirt *N*-Monobenzoylsalicylamid.

0.2120 g Sbst.: 0.5677 g CO_2, 0.0884 g H_2O. — 0.1259 g Sbst.: 5 ccm N (20°, 720.5 mm).

$C_{21}H_{15}O_4N$. Ber. C 73.04, H 4.35, N 4.06.
Gef. » 73.03, » 4.63, » 4.30.

Tribenzoyl-salicylamid, $C_6H_4<\begin{matrix}O.CO.C_6H_5\\CO.N(CO.C_6H_5)_2\end{matrix}$.

Das Tribenzoylsalicylamid lässt sich neben geringen Mengen Dibenzoylsalicylamid vom Schmp. 126—128° gewinnen, wenn man Salicylamid vorsichtig nach Schotten-Baumann benzoylirt.

Zu dem Zwecke löst man 7 g Salicylamid in 77 g concentrirter 12-procentiger Natronlauge auf und fügt unter Eiskühlung in kleinen Portionen

21 g Benzoylchlorid hinzu; es scheidet sich hierbei ein Harz ab, welches nach einigen Tagen fest wird, wenn man während dieser Zeit für gute Kühlung sorgt. Das Rohproduct, dessen Menge ca. 19 g beträgt, ist indessen noch sehr unrein; es wird mit Aether digerirt, wobei nur 7 g des Gemenges der Di und Tri Benzoylverbindung zurückbleiben. Dasselbe wird nun mit wenig absolutem Alkohol erwärmt, der die darin leichter lösliche Dibenzoylverbindung aufnimmt, die Tribenzoylverbindung (ca. 6 g) jedoch ungelöst zurücklässt.

Aus der filtrirten alkoholischen Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten ca. 1 g der Dibenzoylverbindung aus.

Das Tribenzoylsalicylamid ist in Aether unlöslich und schwer löslich in Benzol. Man krystallisirt es am besten aus viel absolutem Alkohol oder Xylol um, wobei man prismatische Nadeln erhält, die bei 182—184° schmelzen. Die Verbindung giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction; sie ist unlöslich in verdünnter Salzsäure und Soda. Von Alkalilauge wird sie in Benzoësäure und Salicylamid gespalten und beim 4-stündigen Erhitzen mit Pyridin auf dem Wasserbade in Benzoësäure und *N*-Monobenzoylsalicylamid zerlegt.

0.1002 g Sbst.: 0.276 g CO_2, 0.042 g H_2O. — 0.0645 g Sbst.: 1.9 ccm N (22°, 721 mm). — 0.1807 g Sbst.: 5.8 ccm N (24°, 718.5 mm).

$C_{28}H_{19}O_5N$. Ber. C 74.83, H 4.23, N 3.12.
Gef. » 75.12, » 4.65, » 3.16, 3.39.

495. H. Riesenfeld und F. Taurke: Ueber Cellulose.

(Eingegangen am 4. August 1905.)

Als bestes Lösungsmittel für Cellulose gilt das sogenannte Schweizer'sche Reagens, eine Auflösung von Kupferoxyd in Ammoniak. Die von uns zu den folgenden Versuchen benutzte Holzcellulose war trotz wochenlanger Einwirkung in diesem Reagens unlöslich, obwohl sie als sehr rein anzusehen ist, denn bei der Verbrennung lieferte sie einen Rückstdnd von nur 0.9 pCt. Dagegen erwies sich als gutes Lösungsmittel für die Cellulose eine Auflösung von Kupfercarbonat in Ammoniak. Zur Darstellung der letzteren Verbindung wurde eine wässrige Lösung von Kupfersulfat mit der berechneten Menge Natriumcarbonat versetzt, der entstandene grüne Niederschlag abfiltrirt, gut ausgewaschen und in concentrirtem Ammoniak gelöst. Zu je 100 ccm dieser tiefblauen Flüssigkeit wurden wechselnde Mengen von Cellulose gebracht und nach mehr oder weniger langer Einwirkung eine Lösung der Cellulose erreicht. Aehnlich wie bei der Kupferoxyd-Ammoniaklösung, wird auch hier die Cellulose durch Salze, Säuren, Wasser, Alkohol u. s. w. ausgefällt. Von Metallen fällten Zink, Cadmium,

Aluminium und Blei sowohl Cellulose wie Kupfer vollständig aus, während Eisen, Nickel und Zinn ohne Einwirkung blieben.

Zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes an Kupfer und Cellulose wurde eine bekannte Menge der Lösung mit verdünnter Salpetersäure im Ueberschuss versetzt. Die ausgefallene Cellulose wurde in einem Neubauer-Platintiegel abgesaugt, gut ausgewaschen und entweder bei 100° oder nach dem Behandeln mit Alkohol und Aether im Exsiccator getrocknet. Die Bestimmung des Kupfers geschah im Filtrat stets elektroanalytisch.

In 20 ccm der Lösung wurden gefunden:

0.816 g Cu und 0.267 g Cell.

Das specifische Gewicht der Lösung, bei 25° bezogen auf Wasser von 4°, wurde im Pyknometer zu 1.022 gefunden, sodass sich aus den angeführten Analysenzahlen der Gehalt an Cu zu 4.0 pCt., an Cell. zu 1.3 pCt. ergiebt.

Eine interessante Erscheinung zeigt die Celluloselösung beim Erhitzen. Es scheidet sich ein braunschwarzer Niederschlag ab, der sich gut filtriren und auswaschen lässt. Zur näheren Untersuchung wurde er bei 100° getrocknet und analysirt. Neben Kupfer enthielt er die gesammte Cellulose, die quantitativ zurückblieb, wenn man den Niederschlag mit verdünnter Säure behandelte, während das Kupfer vollständig in Lösung ging. Beide Stoffe wurden in gleicher Weise wie vorher von einander getrennt und bestimmt.

Die Zusammensetzung des Niederschlages geht aus folgenden Analysenzahlen hervor:

Cu pCt.	CuO pCt.	Cell. pCt.
56.7	71.0	25.8
56.5	70.7	26.6
56.6	70.9	22.9
55.7	69.7	23.0
56.2	70.3	25.2

Stickstoff ist in dem Niederschlag nicht vorhanden.

Eine Verdünnung der Celluloselösung mit reiner Kupfercarbonatammoniaklösung im gleichen Verhältniss lieferte ebenfalls einen gleich aussehenden Niederschlag, dessen Analyse ergab:

Cu 56.7, CuO 71.0, Cell. 22.0.

Wie die Zahlen zeigen, ist der Gehalt an Kupfer in allen Niederschlägen ziemlich constant. Die geringen Schwankungen der Cellulosemengen dürften auf Schwierigkeiten bei der Trocknung zurückzuführen sein. Wir glauben daher die Annahme machen zu können, dass es sich um einen einheitlichen Körper handelt.

Die Verbrennung ergab

C 11.4, H 1.9,

während das Mittel aus den Kupferwerthen 56.4 pCt. Cu ist.

Ein Körper von der Formel $11\,CuO, 2\,C_6H_{10}O_5, 2\,H_2O$ verlangt

C 11.6, H 1.8, Cu 56.6.

Durch Säuren wird der Körper zersetzt, in Ammoniak löst er sich auf.

Mit der Untersuchung der näheren quantitativen Verhältnisse der Celluloselösung, sowie des daraus gewonnenen Körpers in Abhängigkeit von verschiedenen Concentrationen sind wir weiter beschäftigt.

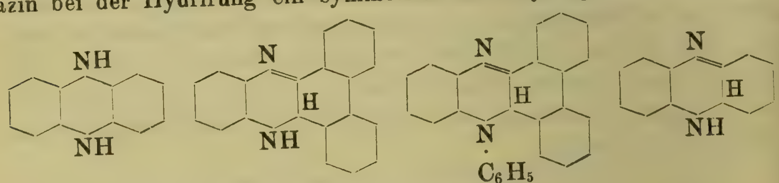
Breslau, Chemisches Institut der Universität, Juli 1905.

---

496. O. Hinsberg: Ueber Dihydroazine.

(Eingegangen am 7. August 1905.)

Im Jahre 1896 veröffentlichten Hinsberg und Garfunkel eine Abhandlung über hydrirte Azine[1]), aus welcher hervorgeht, dass Phenazin bei der Hydrirung ein symmetrisches Dihydroproduct (I) bildet,



I. II. III. IV.

während Phenanthrophenazin und Phenylphenanthrophenazoniumhydroxyd beim Behandeln mit Reductionsmitteln in asymmetrische Dihydroproducte (II und III) übergehen.

Zu einem anderen Resultat sind neuerdings Tichvinsky und Wolochowitsch[2]) gelangt. Sie erhielten bei der Acetylirung des Dihydrophenazins ein Monoacetylproduct und schliessen daraus mit Recht auf die asymmetrische Structur des Dihydrophenazins IV. Die Existenz des von Hinsberg und Garfunkel in Form seiner Diacetylverbindung beschriebenen symmetrischen Dihydrophenazins wird von den Autoren in Zweifel gezogen.

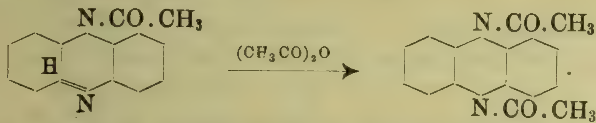
Es hat sich nun herausgestellt, dass sowohl die Befunde von Hinsberg und Garfunkel, wie diejenigen von Tichvinsky und Wolochowitsch richtig sind; sie ergänzen sich gegenseitig. Kocht man nämlich das von letzteren Autoren beschriebene asymmetrische

---

[1]) Ann. d. Chem. 292, 259.

[2]) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 37, 8. Chem. Centralblatt 1905, I 1263.

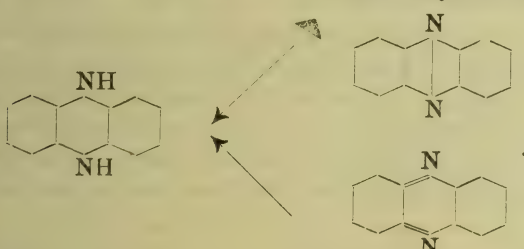
Monoacetyldihydrophenazin längere Zeit (3 Stdn.) mit Essigsäureanhydrid, so geht es glatt in das symmetrische Diacetylderivat von Hinsberg und Garfunkel über[1]):



Der betreffende Versuch wurde auf meine Veranlassung von Hrn. Tichvinsky unter Mitwirkung von Frl. N. Stscherbina unternommen. Das von ihnen durch Umlagerung erhaltene Diacetyldihydrophenazin wurde mit dem Product von Hinsberg und Garfunkel durch Schmelzpunkt und Analyse identificirt[2]). Die Dihydroazine existiren demnach in zwei isomeren Formen, von denen die asymmetrische die primäre (zuerst entstehende), die symmetrische die secundäre ist.

Aus diesem Verhalten ergeben sich einige nicht unwichtige Folgerungen über die Constitution der Azine und ähnlicher Producte.

Schon Hinsberg und Garfunkel[3]) haben aus dem Vorhandensein des symmetrischen Dihydrophenazins (welches als das primäre Reductionsproduct des Phenazins betrachtet wurde) auf die Möglichkeit der chinoïden Structur des Phenazins geschlossen, indem sie den Uebergang von Chinon in Hydrochinon zum Vergleich heranzogen. Es wurde aber bemerkt, dass der Schluss nicht zwingend sei, denn auch ein Phenazin mit Parabindung der mittleren Kohlenstoffatome müsste bei der Hydrirung symmetrisches Dihydrophenazin liefern:



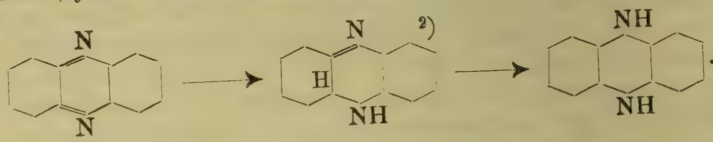
---

[1]) Ann. d. Chem. 292, 259 geben Hinsberg und Garfunkel an, das Diacetyldihydrophenazin entstehe beim einige Minuten langen Kochen von Dihydrophenazin mit Essigsäureanhydrid. Dies ist dahin zu berichtigen, dass bei kurzer Einwirkung das asymmetrische Monoacetylderivat entsteht, während sich das symmetrische Diacetylderivat erst beim längeren (3-stündigen) Kochen bildet. — Die abweichenden Resultate von Hinsberg und Garfunkel wurden wahrscheinlich durch Verwendung eines nicht ganz reinen Anhydrids hervorgerufen, welches in Folge seiner Beimengungen rasch umlagernd auf das asymmetrische Product wirkte.

[2]) Nach einer freundlichen Mittheilung von Hrn. Prof. Tichvinsky.

[3]) loc. cit. S. 269.

Andererseits hat Tichvinsky darauf hingewiesen, dass die asymmetrischen Dihydroazine eine starke Stütze für die chinoïde Formel der Azine bilden[1]). Diese Folgerung gewinnt nun durch die hier mitgetheilte Beobachtung, dass die asymmetrischen Dihydroazine die primären Reductionsproducte sind, bedeutend an Gewicht. Ist das asymmetrische Dihydrophenazin das erste Hydrirungsproduct des Phenazins, so kann diesem nur die asymmetrische, chinoïde Formel zukommen, jede andere Annahme ist gezwungen:



Man wird hier noch weiter gehen dürfen. Die chemischen und physikalischen Erfahrungen sprechen im allgemeinen dafür, dass Phenazin, Acridin und Anthracen dieselbe Structur besitzen.

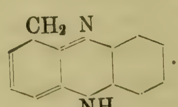
Ist für eine der drei Verbindungen die chinoïde Structur nachgewiesen, so wird man dieselbe auch bei den beiden anderen voraussetzen dürfen; Acridin und Anthracen sind demnach mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit als Chinoïde zu betrachten. Im weiteren Verfolg dieser Idee kommt man zu der Theorie der benzoïd-chinoïden Structur sämmtlicher complexer Sechsringsysteme, welche ich, von anderen Beobachtungen ausgehend, bereits vor einiger Zeit entwickelt und consequent durchgeführt habe[3]).

Noch einer weiteren Erwägung sei kurz Raum gegeben. Die bisher veröffentlichten Arbeiten über dihydrirtes Acridin und Anthracen, sowie deren Derivate sind unter der — nicht immer experimentell begründeten — Annahme der symmetrischen Formel dieser Verbindungen gemacht worden; man wird hier darauf zu achten haben, dass auch die Möglichkeit einer asymmetrischen Structur vorhanden ist.

---

[1]) loc. cit.

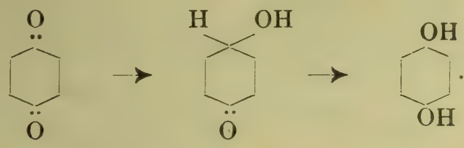
[2]) Für das asymmetrische Dihydrophenazin ist noch eine zweite Formel möglich:



Aber auch eine Verbindung dieser Constitution kann nur aus einem chinoïden Phenazin entstehen. Dasselbe gilt für alle Dihydroazine.

[3]) Ueber mehrgliedrige stickstoffhaltige Ringsysteme. Ann. d. Chem. 319, 257.

Auch für die Chinone im engeren Sinne, das Benzochinon, Naphtochinon etc., ist die Möglichkeit des Vorhandenseins eines asymmetrischen primären Reductionsproductes nicht ausgeschlossen.



Allerdings hat man derartige Gebilde noch nicht gefasst, da sie sich offenbar rasch in die symmetrischen Isomeren umlagern. In ihren Derivaten sind sie jedoch z. Th. beständig, wie die Körperklasse der Chinole [1]) beweist, welche als Abkömmlinge des asymmetrischen Hydrochinons aufzufassen sind.

Freiburg i. B.

497. O. Wallach: Ueber cyclische Basen aus Methylheptenon.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 7. August 1905.)

Mit Bezugnahme auf die im letzten Heft dieser Berichte erschienene Abhandlung von Lipp und Widnmann [2]), in welcher die Aufspaltbarkeit des Tetrahydropicolins beim Benzoyliren u. s. w. besprochen und auf die Lage der Kohlenstoffdoppelbindung zum Stickstoffatom zurückgeführt wird, möchte ich darauf hinweisen, dass ich vor einiger Zeit eine synthetisch aus Methylheptenon dargestellte Base beschrieben habe [3]), welche ein durchaus analoges Verhalten wie die von den Genannten untersuchten Basen zeigt.

Die l. c. beschriebene Base entsteht, wenn man eine saure Lösung von Methylheptenylamin (gewonnen durch Reduction von Methylheptenonoxim) mit 1 Mol. Brom versetzt und das Product, in welchem die Verbindung

$$(CH_3)_2CBr.CHBr.CH_2.CH_2.CH(CH_3).NH_2$$

enthalten ist, eindampft.

[1]) Vgl. das Kapitel Chinole in Meyer-Jacobson's Lehrbuch Bd. II, 835.
[2]) Diese Berichte 38, 2471 [1905].
[3]) Ann. d. Chem. 309, 28 [1899]; 319, 104 [1901].

Für die dabei unter Ringschluss sich bildende neue Base $C_8H_{15}N$ kamen zunächst folgende Formeln in Betracht:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l}(CH_3)_2C:\dot{C}.CH_2.\dot{C}H_2\\ \qquad\qquad \dot{N}H\text{——}CH(CH_3)\end{array} \qquad \text{II}^{1)}.\quad \begin{array}{l}(CH_3)_2\dot{C}-CH\text{═══}\dot{C}H\\ \qquad\qquad NH.CH(CH_3).CH_2\end{array},$$

und durch Bindungsverschiebung könnte, wie l. c. auch schon angedeutet ist, aus I auch entstehen:

$$\text{III.}\quad \begin{array}{l}(CH_3)_2CH.\dot{C}:CH.\dot{C}H_2\\ \qquad\qquad\quad NH\text{——}CH(CH_3)\end{array}.$$

Als charakteristisch für die Base $C_8H_{15}N$ wurde ermittelt: dass sie bei Behandlung mit salpetriger Säure unter Ringsprengung in ein mit dem Methylheptenon isomeres Keton $C_8H_{14}O$ übergeht; dass eine entsprechende Ringsprengung unter Eliminirung des Stickstoffs beim Alkyliren eintritt; dass beim Benzoyliren ausser Benzoyl ein Molekül Wasser aufgenommen wird; dass sich Benzaldehyd einfach an die Base addiren lässt.

Die Interpretation, welche ich hinsichtlich des Verhaltens der Base $C_8H_{15}N$ und der Constitution des aus ihr entstehenden Ketons [wahrscheinlich: $(CH_3)_2CH.CO.CH_2.CH:CH.CH_3$] seiner Zeit gab, hat in der Hauptsache jedenfalls das Richtige getroffen. Nur das Argument, welches ich gegen Formel II glaubte geltend machen zu dürfen, nämlich »dass die Pyridinringsysteme so fest gefügt sind, dass ihre Aufsprengung durch salpetrige Säure in der Kälte zu einem Fettketon nicht anzunehmen sei«, muss jetzt eine Einschränkung erfahren, nachdem einerseits durch die Versuche von Lipp und Widnmann, andererseits durch die in letzter Zeit im hiesigen chemischen Institut ausgeführten (in diesem Heft der »Berichte« zur Veröffentlichung gelangenden Untersuchungen von v. Braun und Steindorff über das Coniceïn die leichte Spaltbarkeit gewisser hydrirter Pyridinringe mit benachbart zum Stickstoff liegender Aethylenbindung bewiesen worden ist.

Nichts destoweniger bleibt Formel II für die Base $C_8H_{15}N$ ziemlich ausgeschlossen, weil sie die Ringsprengung nicht gut zu deuten erlaubt, und ferner, weil bei intramolekularer Alkylirung die Entstehung von Pyrrolidinringen bevorzugt zu werden pflegt. Man wird also nur zwischen den Formeln I und III schwanken können, die bei der Ringsprengung durch salpetrige Säure zu demselben Keton oben angegebener Constitution führen. Beide Formeln weisen nun im Pyrrolidinring eine entsprechende Lage der Kohlenstoffdoppelbindung zum Stickstoffatom auf, wie sie im Pyridinring bei den von Lipp

---

[1]) Bezüglich der Stelle der Doppelbindung in II ist l. c. ein Druckfehler stehen geblieben, der, nebst anderen, schon Ann. d. Chem. 320, 345 berichtigt ist.

und von v. Braun untersuchten Basen vorliegt. Damit correspondirt das analoge Verhalten. Auch dass die von der Base $C_8H_{15}N$ abgeleitete Benzoylverbindung $C_{15}H_{21}NO_2$ keine Ringverbindung mehr ist, darf als höchst wahrscheinlich bezeichnet werden.

Einer Analogie ermangelte bisher das Verhalten der Base $C_8H_{15}N$ gegen Benzaldehyd. Man könnte geneigt sein, auch bei Entstehung dieser nach der Gleichung

$$C_8H_{14}:NH + C_6H_5.COH = C_{15}H_{21}NO$$

entstandenen, gut krystallisirenden Verbindung das Eintreten einer Ringsprengung anzunehmen, und in ihr eine benzoylirte Fettbase oder ein offenes Amidoketon zu suchen. Das Verhalten der Verbindung, welche bei längerem Aufbewahren in die Componenten zerfällt, spricht aber mehr dafür, dass man es mit einem Benzhydrol,

$$C_6H_5.CH<^{OH}_{NC_8H_{14}},$$

zu thun hat, also mit einer Verbindung von ähnlichem Typus, wie solche unter Anwendung von Formaldehyd und secundären Basen u. a. von Henry[1]) und von Sachs[2]) erhalten wurden.

Ich möchte nun die Gelegenheit benutzen, um an dieser Stelle einige weitere Versuche kurz mitzutheilen, die ich schon vor längerer Zeit in Gemeinschaft mit Hrn. Petros Rhoussopoulos durchgeführt habe[3]).

Indem wir nämlich an das Methylheptenylamin 2 Mol. Bromwasserstoff oder 2 Mol. Salzsäure addirten und die entstandene Verbindung der trocknen Destillation unterwarfen, erhielten wir, neben einem sehr schnell Sauerstoff absorbirenden Kohlenwasserstoff C_8H_{14} (Siedepunkt um 130°), eine mit Coniin isomere Base $C_8H_{16}:NH$ von folgenden Eigenschaften:

Sdp. 150—151°, $d = 0.823$, $n_D = 1.4398$ bei 20°. Das luftbeständige Chlorhydrat, $C_8H_{17}N.HCl$, schmilzt bei 218—220°, das Chlorplatinat bei 221—223°.

Bei der erschöpfenden Methylirung entsteht aus der Base leicht ein quaternäres Jodid, welches sich durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether gut reinigen lässt, bei 242—243° schmilzt und die Zusammensetzung $C_8H_{16}N(CH_3)_2J$ besitzt, woraus die secundäre Natur der neuen Base folgt. Dementsprechend lässt sich aus ihr eine Nitrosoverbindung $C_8H_{16}N.NO$ herstellen, welche unter 10 mm Druck bei 114° siedet, ferner ein Sulfonamid, $C_8H_{16}N.SO_2.C_6H_5$, vom Schmp. 76—78°.

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 158. [2]) Diese Berichte 31, 3230 [1898].

[3]) Kurz mitgetheilt Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Juli 1903.

Je nachdem man für das als Ausgangsmaterial dienende Bichlorhydrat des Methylheptenylamins, $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).NH_2$, die Formel

I. $(CH_3)_2CCl.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).NH_2.HCl$ oder

II. $(CH_3)_2CH.CHCl.CH_2.CH_2.CH(CH_3).NH_2.HCl$

annimmt, kommt man für die secundäre Base $C_8H_{16}:NH$ zu den Formeln:

I. $(CH_3)_2C$——CH_2————CH_2
   $NH.CH(CH_3).CH_2$
oder II. $(CH_3)_2CH.CH.CH_2.CH_2$
   NH————$CH(CH_3)$,

von denen II die grössere Wahrscheinlichkeit für sich hat, u. a., weil auch bei dieser Ringschliessung die Bildung des Pyrrolidinderivates mehr zu erwarten ist.

Ob die beiden, oben formulirten Hydrochloradditionsproducte des Methylheptenylamins isolirbar sind, mag dahingestellt bleiben. Vielleicht können sie bei höherer Temperatur in einander übergehen, und in diesem Fall wäre die Annahme zulässig, dass nur aus II die cyclische Base sich bildet, während aus I der gleichzeitig entstehende Kohlenwasserstoff C_8H_{14} resultirt.

---

498. A. Scholze: Ueber α'-Methyl-α-pyrophtalon.

[Aus dem landes-technologischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 9. August 1905.)

α'-Methyl-α-pyrophtalon, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C:CH.C_5H_3N.CH_3 \\ CO \end{matrix}\right\rangle O$.

Es wurde der von Huber[1]) und Gaebelé[2]) für die Herstellung des Pyrophtalons vorgeschlagene Weg auch hier gewählt.

Ein Mol.-Gew. reines α,α'-Lutidin[3]) und 2 Mol.-Gew. Phtalsäureanhydrid wurden unter Zugabe einiger Körnchen frisch geschmolzenen Chlorzinks auf dem Graphitbade in einem Kolben am Rückflusskühler 8 Stunden lang auf 170° erhitzt. Der Kolbeninhalt wurde noch flüssig in einen Mörser gegossen, darin erstarren gelassen und gepulvert.

Durch mehrfaches Auskochen mit Wasser konnte der Rückstand von anhängendem Phtalsäureanhydrid und ungebundenem Lutidin, darauf durch Verreiben mit wenig Aceton von den Schmieren befreit werden.

---

1) Diese Berichte 36, 1653 [1903]. 2) Diese Berichte 36, 3913 [1903].
3) Ahrens, diese Berichte 38, 155 [1905].

Aus Alkohol mit Knochenkohle umkrystallisirt, fiel er in rothen Krystallen aus, die bei 210—211° schmolzen. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels schieden sich schöne, tiefblaurothe Nadeln ab. Das Phtalon ist löslich in concentrirter wässriger Salzsäure, alkoholischer Salzsäure, Aceton, Chloroform, Eisessig, Alkohol, Benzol, schwerer in Aether.

Die Reste des Condensationsproductes wurden mit Wasser aus dem Lösungsmittel in gelben, verfilzten Nadeln gefällt. Aus Alkohol umkrystallisirt, ergaben auch diese wiederum rothe Krystalle von obigem Schmelzpunkt.

Die Ausbeute war gut.

Das Condensationsproduct lieferte Salze, die meist in Alkohol, Chloroform, Eisessig leicht, in Aether, Benzol schwer löslich bis unlöslich waren. Beim Versuch, die Schmelzpunkte der Salze zu bestimmen, zeigte es sich, dass diese meist um 210° herum schmolzen. Es ergab sich, dass diese Salze in der Wärme dissociirten und so den Schmelzpunkt des Phtalons zeigten.

Es war zunächst festzustellen, ob hier eine Anlagerung nur in einer oder in beiden α-Stellungen erfolgt war.

Es konnten also entstehen die Verbindungen:

$C_{15}H_{11}NO_2$ mit 75.90 pCt. C, 4.69 pCt. H, 5.92 pCt. N.
$C_{23}H_{13}NO_4$ » 75.17 » » 3.58 » » 3.82 » »

0.1389 g Sbst.: 0.3867 g CO_2, 0.0604 g H_2O. — 0.1292 g Sbst.: 0.3608 g CO_2, 0.0562 g H_2O. — 0.2736 g Sbst.: 14.4 ccm N (25°, 769 mm). — 0.2066 g Sbst.: 11 ccm N (29°, 767.5 mm).

Gef. C 75.93, 76.2, H 4.88, 4.9, N 5.9, 5.9.

Die Analysenresultate deuten auf die Entstehung des α'-Methyl-α-pyrophtalons hin. Erhärtet wurde diese Annahme durch eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode.

Substanz: 0.1660 g. Lösungsmittel: 24.6836 g Benzol. Siedepunktserhöhung: 0.08°.

$C_{15}H_{11}NO_2$. Ber. M 237. Gef. M 224.3.

Salze des α'-Methyl-α-pyrophtalons.

1. Chlorwasserstoffsaures Salz. Etwa 1 g Base wurde in reiner, concentrirter Salzsäure gelöst und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der hellrothe Rückstand wurde mit trocknem Aether gewaschen und im Exsiccator über Kalk und Kali getrocknet. Das Salz ist löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und schmilzt bei 208—210°.

0.0604 g Sbst.: 0.0318 g AgCl.

$C_{15}H_{11}NO_2.HCl$. Ber. Cl 12.98. Gef. Cl 13.02.

2. Bromwasserstoffsaures Salz. Aus einer Lösung der Base in Bromwasserstoffsäure fällt nach einiger Zeit ein scharlachrother, in Alkohol,

Chloroform, Eisessig, Bromwasserstoffsäure lösliches, in Benzol schwer, in Aether unlösliches Salz vom Schmp. 208°.

0.1045 g Sbst.: 0.0623 g AgBr.

$C_{15}H_{11}NO_2.HBr$. Ber. Br 25.15. Gef. Br 25.37.

3. Platinsalz. Die in concentrirter Salzsäure gelöste Base lässt mit einigen Tropfen Platinchlorid ein hellrothes, in Alkohol, Aether, absolutem Alkohol-Aether leicht lösliches Salz fallen, das sich mit Wasser unter Rückbildung der Base zersetzt. Ueber Kalk und Kali getrocknet, schmilzt es bei 209°.

0.0642 g Sbst.: 0.0143 g Pt.

$(C_{15}H_{11}NO_2.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 22.05. Gef. Pt 22.27.

4. Quecksilbersalz. Ueberschüssiges, in Wasser gelöstes Quecksilberchlorid zu einer salzsauren Lösung der Base hinzugegeben, liess einen gelbrothen Körper fallen. Besser gelingt die Darstellung des Salzes, wenn man zu einer salzsauren Lösung des Phtalons eine salzsaure Lösung des Quecksilberchlorids hinzufügt. Das hierbei gewonnene, dunkelrothe Salz ist löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und schmilzt bei 212—213°.

0.1520 g Sbst.: 0.0432 g HgS.

$(C_{15}H_{11}NO_2.HCl)_2HgCl_2$. Ber. Hg 24.48. Gef. Hg 24.50.

5. Natriumsalz. Zu einer alkoholischen Lösung des Phtalons fügt man eine frisch bereitete Lösung von Natrium in absolutem Alkohol. Es fällt ein Salz von himbeerrother Färbung aus, dem nach der Eibner'schen Theorie folgende Constitution zukommt:

$$C_6H_4<\begin{matrix}C:CNa.C_5H_3N.CH_3\\ \\ CO\end{matrix}>O$$

Es ist wenig beständig, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und schmilzt erst auf dem glühenden Platinblech.

0.1402 g Sbst.: 0.0368 g Na_2SO_4.

$C_{15}H_{10}NO_2Na$. Ber. Na 8.9. Gef. Na 8.51.

Versuche doppelter Kuppelung.

Zunächst wurde Lutidin mit der dreifach molekularen Menge Phtalsäureanhydrid und etwas Chlorzink 8 Stunden lang bei 220° im Bombenofen erhitzt. Das Product wurde mit Wasser ausgekocht, mit wenig Aceton verrieben und mit Knochenkohle aus Alkohol umkrystallisirt. Schmelzpunkt der resultirenden rothen Krystalle 204°. Ausbeute wenig zufriedenstellend. Sowohl der Schmelzpunkt, wie das Ergebniss der Analyse, wobei

75.6 pCt. C, 5.1 pCt. H, 6.0 pCt. N

gefunden wurden, zeigte, dass auch hier nur eine einfache Kuppelung erreicht war.

Versuchsweise wurde die bereits einfach gekuppelte Base mit der molekularen Menge Phtalsäureanhydrid im Bombenofen auf 250° erhitzt. Es ergab sich ein Körper vom Schmp. 210°, der

75 5 pCt. C, 5 pCt. H, 5.9 pCt. N

enthielt, was ein Beweis dafür war, dass die Bemühungen, ein zweites Molekül Phtalsäureanhydrid an die Base zu kuppeln, auf diesem Wege keinen Erfolg zeitigten.

Ebenso wenig hatte ein Versuch, Methyl-α-pyrophtalon mit Benzaldehyd zu vereinigen, Erfolg.

---

499. Carl Mettler: Ueber *m*-Halogen-benzaldehyde.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 31. Juli 1905.)

Die von Baeyer und Drewsen[1]) im Jahre 1882 aufgefundene Indigosynthese war damals die Veranlassung, dass dem Studium der Nitrirung des Benzaldehyds erneute Aufmerksamkeit zugewandt wurde. Es gelang aber nicht, diese anders zu leiten, als dass sich neben geringen Mengen des gesuchten *o*-Derivates als Hauptproduct *m*-Nitrobenzaldehyd bildet. Doch war zu vermuthen, dass ein substituirter Benzaldehyd ein besseres Resultat ergeben würde; unter diesen kamen nun auch die Halogenbenzaldehyde in Betracht. Gemeinsam mit E. Wirth[2]) hat Baeyer eine Untersuchung über den *m*-Brombenzaldehyd ausgeführt. Sie wählten unter den drei stellungsisomeren Brombenzaldehyden gerade die *m*-Verbindung, da zu erwarten war, dass sich diese analog wie die *m*-Brombenzoësäure verhalten und ausschliesslich in der *o*-Stellung nitrirt werden würde. Sie gingen vom *p*-Toluidin aus, das nach bestehenden Vorschriften in *m*-Bromtoluol und *m* Brombenzylbromid übergeführt wird; durch Oxydation mit Bleinitrat erhielten sie daraus den *m*-Brombenzaldehyd, der bei der Nitrirung in quantitativer Ausbeute den *m*-Brom-*o*-nitro-benzaldehyd liefert. Dass dieser das einzige Reactionsproduct ist, geht auch aus einer unabhängig davon ausgeführten Arbeit von Einhorn und Gernsheim[3]) hervor.

---

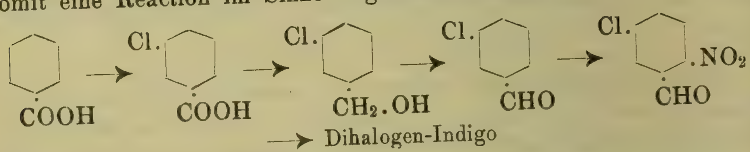
[1]) Diese Berichte 15, 2856 [1882].

[2]) Nur veröffentlicht in der Dissertation von E. Wirth: »Ueber die Condensation von *m*-Brom-*o*-nitro-benzaldehyd mit Aceton«, Stuttgart 1883; vergl. Ann. d. Chem. 284, 154 [1895].

[3]) Ann. d. Chem. 284, 141 [1895].

Seither hat man sich wiederholt bemüht, eine einfache Darstellungsmethode der *m*-Halogenbenzaldehyde aufzufinden. So hat H. Müller[1]) versucht, diese durch directe Chlorirung des Benzaldehyds darzustellen, jedoch nur mit theilweisem Erfolg, da sich dabei ein Gemenge von halogenhaltigen Producten bildet. Dagegen gelingt es, sie in reinem Zustande zu gewinnen, wenn man vom *m*-Nitrobenzaldehyd ausgeht und die Nitrogruppe nach der eleganten Methode von Sandmeyer durch Halogen ersetzt[2]).

Gelegentlich meiner Arbeiten: »Ueber die elektrolytische Reduction aromatischer Carbonsäuren«[3]), lernte ich ein neues Ausgangsmaterial kennen, das bisher noch nicht in Frage gekommen war: es ist die *m*-Halogenbenzoësäure, die sich in guter Ausbeute durch reactionsfähigen, elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff in die entsprechenden Alkohole überführen lässt. Dass man bei der Zurückoxydation in Aldehyd auf keinerlei Schwierigkeiten stösst und sich somit eine Reaction im Sinne folgenden Schemas:



verwirklichen lässt, sei aus den nachstehenden Zeilen ersichtlich.

m-Brom-benzaldehyd.

Die Oxydation des *m*-Brombenzylalkohols wird zweckmässig mit Salpetersäure oder Braunstein und Schwefelsäure ausgeführt, also im wesentlichen eine Vorschrift innegehalten, wie sie zuerst bei der Umwandelung des *o*-Nitrobenzylalkohols[4]) in den entsprechenden Aldehyd benutzt worden ist und auch späterhin bei der Oxydation des *o*-Chlorbenzylalkohols[5]) Verwendung gefunden hat.

20 g *m*-Brombenzylalkohol werden mit 60 g 70-procentiger Schwefelsäure verrührt (Turbine). Durch gelindes Erwärmen wird die Temperatur auf 40—50° gehalten. Man lässt zu diesem Gemisch langsam 7 g Salpetersäure, die mit concentrirter Schwefelsäure verdünnt wird, dazutropfen; es macht sich bald eine regelmässige Entwickelung von Stickoxydgasen bemerkbar. Es sei erwähnt, dass man ohne Nachtheil an Stelle der Salpetersäure auch Braun-

---

[1]) D. R.-P. 30329 [1883]; vergl. Erdmann und Schwechten, Ann. d. Chem. 260, 62 [1890]; Gnehm und Baenziger, Ann. d. Chem. 296, 65 [1897].

[2]) D. R.-P. 31842 [1884], Farbwerke Höchst.

[3]) Diese Berichte 38, 1745 [1905].

[4]) Eugen Fischer, D. R.-P. 48722 [1888].

[5]) Kalle & Co., D. R.-P. 110010 [1898].

stein portionenweise eintragen kann. Nach ungefähr zwei Stunden ist die Reaction beendet; es wird die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und hernach das ausgeschiedene Oel in Aether aufgenommen. Durch Schütteln mit Sodalösung werden die in geringer Menge vorhandenen sauren Bestandtheile entfernt. Um den Aldehyd völlig rein zu erhalten, behandelt man das Reactionsproduct mit verdünnter, wässriger Bisulfitlösung. Enthält es noch unverändertes Ausgangsmaterial, so kann dieses leicht abgeschieden und bei einer späteren Operation wieder verwerthet werden. Die Bisulfitverbindung wird durch Natronlauge zersetzt. Man extrahirt mit Aether und trocknet diesen über geglühtem Natriumsulfat. Nach dem Abdunsten wird destillirt; man erhält so eine Ausbeute von 80 pCt. an reinem *m*-Brombenzaldehyd, der unter 726 mm Druck bei 228—230° übergeht.

0.2072 g Sbst.: 0.3449 g CO_2, 0.0507 g H_2O.

C_7H_5BrO. Ber. C 45.41, H 2.70.

Gef. » 45.40, » 2.73.

Da der gefundene Siedepunkt mit den Angaben in der Literatur[3]) nicht völlig übereinstimmt, so wurde nach der von Einhorn und Gernsheim[1]) mitgetheilten Vorschrift *m*-Brombenzaldehyd hergestellt und constatirt, dass das so erhaltene Product unter denselben Verhältnissen bei 224—226° siedet (Wirth, Sdp. 225°).

Phenylhydrazon, Schmp. 143—144°; Oxim, Schmp. 73°.

m-Brom-*o*-nitro-benzaldehyd.

Wie bereits von anderer Seite[2]) aus betont worden ist, nimmt die Nitrirung einen überaus glatten Verlauf. Man lässt zu diesem Zwecke 2 g Brombenzaldehyd zu einem Gemenge von 1 g Salpetersäure und 20 g Schwefelsäure, die durch ein Rührwerk in lebhafter Bewegung gehalten werden, tropfen; durch gute Kühlung wird dafür gesorgt, dass die Temperatur nicht über +5° steigt. Nach einigem Stehen giesst man auf Eis; es scheidet sich der nitrirte Aldehyd in beinahe quantitativer Ausbeute ab; dass er völlig rein ist, beweist schon der Schmelzpunkt, der bei 74° liegt.

Er ist des weiteren dadurch charakterisirt, dass er bei der Condensation mit Aceton unter dem Einfluss des verdünnten, wässrigen Alkalis reichliche Mengen Dihalogen-Indigo[3]) liefert. Will man diese Reaction bei dem als Zwischenproduct entstehenden Milchsäureketon (Schmp. 101°) aufhalten, so ist es vortheilhaft, Bedingungen zu wählen, wie sie bei der Darstellung des entsprechenden Chlorderivates eingehend mitgetheilt sind.

---

[1]) Ann. d. Chem. 284, 141 [1895].

[2]) E. Wirth, Dissertation 1882; Einhorn und Gernsheim, Ann. d. Chem. 284, 144 [1895].

[3]) Baeyer und Wirth, Ann. d. Chem. 284, 154 [1895].

m-Chlor-benzaldehyd.

Dasselbe Verfahren, welches mit Vortheil zur Darstellung des *m*-Brombenzaldehyds benutzt worden ist, ermöglicht es auch hier, mit Leichtigkeit reinen *m*-Chlorbenzaldehyd aus *m*-Chlorbenzylalkohol zu gewinnen. Man erhält so ein Oel vom Sdp. 708—709° bei 724 mm Druck. ? See errata v. 38 p. 4613.

0.1424 g Sbst.: 0.3110 g CO_2, 0.0161 g H_2O.

C_7H_5ClO. Ber. C 59.79, H 3.56.

Gef. » 59.56, » 3.62.

Oxim, Schmp. 70°; Phenylhydrazon, Schmp. 134°.

m-Chlor-*o*-nitro-benzaldehyd.

Die Nitrirung liefert als einziges Reactionsproduct den gesuchten Aldehyd vom Schmp. 76° (Einhorn und Eichengrün, Schmp. 77.5°).

m-Chlor-*o*-nitro-milchsäureketon.

Während früher zur Darstellung solcher Ketone freies Alkali[1]) verwendet wurde, so ist neuerdings von verschiedenen Seiten[2]) aus hervorgehoben worden, dass sich die Reaction weit glatter vollzieht, wenn man an dessen Stelle alkalisch wirkende Salze, wie z. B. Trinatriumphosphat, benutzt.

Eine Lösung von 0.5 g *m*-Chlor-*o*-nitro-benzaldehyd in 6 g Aceton und 4 g Wasser wird unter Eiskühlung mit 0.2 g Trinatriumphosphat, das in wenig Wasser gelöst worden ist, versetzt. Die eintretende Reaction macht sich bald durch einen Farbenumschlag von hellgelb in dunkelgelbroth bemerkbar. Man säuert nach ½ Stunde mit Salzsäure an und verdünnt mit Wasser; das Milchsäureketon fällt dann in Form von Blättchen aus. Man krystallisirt es nochmals aus wässrigem Aceton unter Zusatz von Thierkohle um und erhält es so völlig rein vom Schmp. 106°.

0.1690 g Sbst.: 0.3070 g CO_2, 0.0644 g H_2O.

$C_{10}H_{10}ClO_4N$. Ber. C 49.28, H 4.17.

Gef. » 49.54, » 4.26.

Versetzt man die erwärmte Lösung dieser Verbindung mit einem Tropfen Natronlauge, so scheidet sich sofort Dichlorindigo ab.

---

1) Einhorn und Eichengrün, Ann. d. Chem. 262, 145 [1891].

2) D. R.-P. 146294 [1902], Société chim. des usines du Rhône; F. Sachs und E. Sichel, diese Berichte 37, 1866 [1904].

500. F. Herrmann: Ueber Verbindungen des Goldes mit schwefelhaltigen, organischen Radicalen.

[Mitth. aus dem Techn.-chem. Laborat. d. Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.]
(Vorgetr. in der Sitzung vom 10. Juli vom Verfasser; eingeg. am 1. August 1905.)

Die geringe Verwandtschaft, welche das Gold zu fast allen Elementen (wenn man etwa Chlor, Brom und den Cyancomplex ausnimmt) zeigt, erschwert die chemische Charakteristik dieses Metalles. Es existirt überhaupt nur eine sehr geringe Anzahl von wirklich gut gekennzeichneten und einigermaassen beständigen Verbindungen des Goldes. Insbesondere ist es nicht möglich gewesen, Atomcomplexe zu erhalten, in denen das Gold direct oder durch Vermittelung von Sauerstoff mit Kohlenstoff in Bindung steht. Dagegen sind schon seit langer Zeit ziemlich beständige Goldverbindungen bekannt, in denen der Schwefel die Rolle des Bindegliedes zwischen Gold und Kohlenstoff spielt. Es sind dies zunächst die Producte der Einwirkung von Mercaptanen auf Goldchlorid, von denen ein Vertreter, das Auroäthylmercaptid, $Au.S.C_2H_5$, schon im Jahre 1833 von Zeise[1]) beschrieben worden ist. Ferner liegen in dem als »Glanzgold« bezeichneten technischen Präparat, welchem eine grosse Bedeutung für die Decoration von Producten der Keramik und Glasindustrie zugesprochen werden muss, Verbindungen des Goldes mit schwefelhaltigen Radicalen anderer Art vor, die indessen chemisch nicht zu charakterisiren sind, da der als Ausgangsmaterial für die Herstellung des Präparates dienende Schwefelbalsam nicht als chemisches Individuum gelten kann.

Es galt zunächst, den Vorgang der Einwirkung der Mercaptane auf Goldchlorid festzustellen, dann aber zu versuchen, ob auch Verbindungen des Goldes mit chemisch gut charakterisirten schwefelhaltigen, organischen Substanzen anderer Art herstellbar sind.

I. Auromercaptide.

Vermischt man eine alkoholische Lösung von Goldchlorid ($AuCl_3$ oder $AuCl_4H$) mit einem Mercaptan, so entsteht sofort unter beträchtlicher Wärmeentwickelung ein anfangs bräunlicher, bald jedoch weiss werdender Niederschlag. Die vollständige Entfärbung der orangefarbenen Flüssigkeit und damit die vollständige Fällung des Goldes tritt jedoch erst ein, wenn mindestens 3 Mol. des Mercaptans auf 1 Mol. Goldchlorid zugesetzt sind. In der vom Niederschlag abfiltrirten Lösung lässt sich das Disulfid des im angewandten Mercap-

[1]) Gmelin, Handbuch d. org. Chem. I, 672.

tan befindlichen Radicales mit aller Schärfe nachweisen. Die Reaction verläuft unter Abspaltung von Chlor und Bildung von Chlorwasserstoff, wobei das Gold aus dem dreiwerthigen in den einwerthigen Zustand übergeht, und kann durch die folgende Gleichung dargestellt werden:

$$\mathrm{Au}\begin{cases}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{Cl}\\ \mathrm{Cl}\end{cases} + \begin{matrix}\mathrm{H\,SR}\\ \mathrm{H\,SR}\\ \mathrm{H\,SR}\end{matrix} = 3\,\mathrm{HCl} + \begin{matrix}\mathrm{Au.SR}\\ \mathrm{SR}\ .\\ \mathrm{SR}\end{matrix}$$

Es wurde hergestellt das Auro-isamylmercaptid, $Au.S.C_5H_{11}$. Weisser, luft- und licht-beständiger, pulvriger, amorpher oder doch wenigstens nur kryptokrystallinischer Niederschlag, in den gebräuchlichen Mitteln unlöslich. Doch wird der Körper von siedendem Toluol in beträchtlicher Menge aufgenommen und fällt beim Erkalten fast vollständig wieder aus. Beim Erhitzen schmilzt er nicht. Bei etwa 150° bräunt er sich unter Bildung eines öligen Destillates und Hinterlassung von metallischem Gold.

0.3829 g Sbst.: 0.2491 g met. Gold.

$Au.S.C_5H_{11}$. Ber. Au 65.6. Gef. Au 65.1.

Auro-benzylmercaptid gleicht in seinen Eigenschaften dem vorher beschriebenen Körper. Doch ist es auch in siedendem Toluol nur spurenweise löslich und wird erst bei höherer Temperatur, 190—200°, zersetzt.

0.4450 g Sbst.: 0.2788 g met. Gold.

$Au.S.C_7H_7$. Ber. Au 63.6. Gef. Au 62.7.

II. Verbindungen des Goldes mit Sulfiden organischer Radicale.

Als chemisch gut individualisirte, schwefelhaltige Verbindungen bieten sich zunächst die organischen Sulfide, SR_2, dar. Verbindungen des Goldes mit organischen Sulfiden sind meines Wissens in der Literatur nicht beschrieben[1]). Vorversuche, welche mit dem Diisoamylsulfid angestellt wurden, ergaben, dass das Goldchlorid wohl im Stande ist, sich mit diesem Körper zu vereinigen, indessen zeigten die erhaltenen Verbindungen geringe Beständigkeit und besassen flüssigen Aggregatzustand, wodurch ihre Reindarstellung fast unmöglich gemacht wurde. Ich ging deshalb von einem Sulfid aus, welches,

[1]) Aus einer kurzen Bemerkung Blomstrand's, Journ. für prakt. Chem. [2] 27, 197, geht hervor, dass dieser Forscher Goldsulfinchloride in Händen gehabt hat. Er hebt nur die Unbeständigkeit dieser Verbindungen hervor, woraus man schliessen darf, dass er sie einer näheren Untersuchung nicht unterworfen hat.

selbst durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet, auch die Entstehung krystallisirter Verbindungen erwarten liess. Es ist dieses das Dibenzylsulfid, $C_6H_5.CH_2.S.CH_2.C_6H_5$. Die gehegte Erwartung wurde bestätigt, es gelang die Herstellung von zwei wohlcharakterisirten und ziemlich beständigen Goldverbindungen.

1. Auro-dibenzylsulfinchlorid, $Au.S(C_7H_7)_2.Cl$.

Lässt man Dibenzylsulfid (2 Mol.) auf Aurichlorid (1 Mol.) in alkoholischer oder ätherischer Lösung einwirken, so erhält man stets dasselbe Endproduct, gleichgültig, ob man das neutrale Chlorid, $AuCl_3$, die Goldchloridchlorwasserstoffsäure, $AuCl_4H$, oder ein Salz dieser Säure, z. B. $AuCl_4NH_4$, in Anwendung bringt, ob man bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur arbeitet.

Beim Mischen der Ingredientien findet nur sehr geringe Temperaturerhöhung statt. In der anfangs klaren Lösung entsteht allmählich eine voluminöse, orangefarbene Ausscheidung, welche in Form sphäroïdischer Concretionen, die aus feinen Nädelchen bestehen, die Flüssigkeit breiartig erfüllt. Bei längerem Stehen (nicht unter 8 Tagen) verwandelt sich die orangefarbene Ausscheidung unter beträchtlicher Verringerung ihres Volumens in ein vollkommen farbloses, schweres Krystallpulver. Schnell wird diese Umwandelung erreicht durch Erwärmen. Erhitzt man die alkoholische Flüssigkeit zum Sieden, so löst sich (bei genügender Menge des Lösungsmittels, etwa 20 g Alkohol auf je 1 g angewandtes Goldsalz) die orangefarbene Ausscheidung ziemlich schnell unter gleichzeitiger Entfärbung der Flüssigkeit, und bei langsamem Erkalten scheidet sich die Goldverbindung in langen, glänzenden, stark lichtbrechenden, verworren gruppirten, farblosen Nadeln ab. Eine Reduction von metallischem Gold findet hierbei in kaum nennenswerthem Betrage statt.

Man kann die Entstehung der intermediären, orangefarbenen Ausscheidung verhindern, wenn man die alkoholische Lösung des Goldchlorids zu einer auf etwa 50^0 erwärmten alkoholischen Lösung von Dibenzylsulfid, dessen Menge sich in starkem Ueberschusse befindet, hinzugiebt. Die Mischung wird nur weingelb und erfüllt sich alsbald mit farblosen, sphäroïdischen Concretionen von feinen Nadeln. Auch diese Form der Goldverbindung besitzt die gleiche Zusammensetzung wie die vorher beschriebenen. Es ist unter keinen Bedingungen gelungen, mehr als eine Molekel des Sulfids mit einem Atom Gold in Bindung zu bringen.

Die auf die eine oder die andere Weise erhaltene Goldverbindung wird abfiltrirt, mit Aether gewaschen und zum Zweck vollkommener Reindarstellung in Chloroform gelöst. Die Chloroformlösung wird in

das mehrfache Volumen von Aether hineinfiltrirt. Hierbei scheidet sich die Verbindung in äusserst feinen, schneeweissen Nadeln ab, welche die Flüssigkeit fast ganz erfüllen und nach dem Absaugen mit wasserfreiem Aether nachgewaschen werden. Verweilen die ausgeschiedenen Nadeln längere Zeit (24—48 Stunden) in der ätherischen Flüssigkeit, so verwandeln sie sich unter auffallender Verminderung ihres Volumens in ein farbloses Krystallpulver. Die Zusammensetzung der reinen Verbindung ist $Au.S(C_7H_7)_2.Cl$. Bei der Analyse wurde der Goldgehalt direct durch Glühen der Substanz bestimmt. Das weiter unten erörterte Verhalten der Substanz gegen wässriges Ammoniak gestattet die Bestimmung der Mengen ihrer einzelnen Bestandtheile. Die Substanz wurde mit wässrigem Ammoniak unter Zugabe von Aether geschüttelt. Nach erfolgter Lösung und nach dem Abdunsten des Aethers wurde das Gold durch Hydroxylaminsulfat gefällt, das Gewicht von Gold und Benzylsulfid zusammen bestimmt und aus dem Filtrat das Chlor ausgefällt.

0.5735 g Sbst. (weisse, voluminöse Nadeln): 0.2525 g Au, 0.5297 g $Au + S(C_7H_7)_2$, 0.1824 g AgCl. — 0.4988 g Sbst. (farbloses Krystallpulver): 0.2184 g Au, 0.4655 g $Au + S(C_7H_7)_2$, 0.1568 g AgCl.

$Au.S(C_7H_7)_2.Cl$.	Ber.	Au 44.1,	$Au + S(C_7H_7)_2$ 92.1,	Cl 8.0.
	Gef.	» 44.0, 43.8,	» 92.4, 93.1,	» 7.8, 7.8.

Zahlreiche Bestimmungen des Goldgehaltes der Verbindung verschiedenster Herstellungsweise und Erscheinungsform ergaben einen Betrag von 43.5—44.1 pCt.

Die Verbindung ist sehr schwer löslich in Aether, schwer in kaltem, leichter in siedendem Alkohol, fast unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff. Das beste Lösungsmittel ist Chloroform, von welchem sie auch bei gewöhnlicher Temperatur in grosser Menge aufgenommen wird.

Die Verbindung ist d i m o r p h: sie kann in zwei verschiedenen Erscheinungsformen auftreten, die bemerkenswerth sind durch die grosse Verschiedenheit ihrer morphologischen Kennzeichen, sowie durch die Leichtigkeit, mit der sie in einander umgewandelt werden können.

Aus heiss übersättigten Lösungen scheidet sich die Verbindung beim Erkalten stets in Form von Nadeln aus, ebenso wenn sie aus ihren Lösungen durch Zugabe indifferenter Mittel (aus Chloroform durch Aether) gefällt wird. Dagegen entstehen bei langsamer Verdunstung der Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur körnige, schön ausgebildete, rhomboëderähnliche Krystalle. Aus solchen Formen besteht das Krystallpulver, in welches sich die durch Aether aus Chloroform gefällten Nadeln bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit verwandeln.

Unter Beobachtung gewisser Kunstgriffe (Zerstörung von entstandenen kleineren Krystallisationsherden durch öfteres vorsichtiges Erwärmen) kann

man aus Chloroformlösung beide Erscheinungsformen in vorzüglich ausgebildeten, centimeterlangen Krystallindividuen erhalten — die den Nadeln entsprechenden jedoch nur, wenn die Verdunstung bei Temperaturen über 25° stattfindet. Einerseits entstehen grosse, rhomboëderähnliche Krystalle, andererseits vierseitige Prismen mit vierflächiger Zuspitzung an den Enden. Nach einer auf gütige Veranlassung von Hrn. Professor P. v. Groth durch Hrn. S. Stevanovic[1]) ausgeführten Untersuchung gehören die prismatischen Krystalle der ditetragonal pyramidalen Abtheilung des quadratischen Systemes an, während die rhomboëderähnlichen Krystalle, deren nähere Untersuchung noch aussteht, dem monoklinen Systeme zuzuzählen sind.

Die monoklinen Krystalle können durch Lösen bei erhöhter Temperatur und nachmaliger Abkühlung leicht in die nadelförmige Modification umgewandelt werden. Uebergiesst man grosse Krystalle der tetragonalen Modification mit einer zur Lösung ungenügenden Menge von Chloroform, so trübt sich die anfangs klare Flüssigkeit und setzt nach kurzer Zeit ein feines Krystallpulver ab, welches schon bei geringer Vergrösserung sich als die monokline Erscheinungsform erweist.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass man die tetragonale Erscheinungsform als labile, die monokline als stabile Modification anzusprechen hat. Ausserhalb der Flüssigkeit, in welcher sie sich gebildet haben, sind beide Erscheinungsformen beständig.

Beim Erhitzen verhalten sich beide Modificationen gleichartig. Bei 122° schmelzen sie unter gleichzeitiger Zersetzung und Abscheidung von metallischem Gold.

Dieser Dimorphismus erinnert an die bei zahlreichen complexen Metallverbindungen nachgewiesene Eigenschaft, in verschiedenen Körperformen auftreten zu können. Auf Grund der geistvollen Hypothese von Alfred Werner sind diese verschiedenen Erscheinungsformen durch Stereoisomerie erklärt worden. Zur Erklärung des Dimorphismus der Goldverbindung ist indessen die Werner'sche Hypothese nicht anwendbar, auch unterscheiden sich die beiden Modificationen durch leichte Ueberführbarkeit in einander wesentlich von den viel beständigeren, stereoisomeren Modificationen complexer Metallverbindungen. Ob der beschriebene Dimorphismus auf Polymerie beruht, dürfte schwer nachzuweisen sein, da man annehmen muss, dass die Verbindung in Lösung stets nur in ihrer labilen Modification vorhanden ist.

Die Beständigkeit der Verbindung ist nicht sehr gross. Man kann sie kaum umkrystallisiren, ohne dass eine geringe Goldabscheidung stattfände. Durch Zusatz von Benzylsulfid zur Lösung der Substanz kann dieser Neigung zum Zerfall einigermaassen vorgebeugt werden. Bei der Züchtung grösserer Krystalle ist dieser Zusatz nothwendig. Insbesondere grössere Krystalle färben sich am Lichte gelb. Bei längerer Aufbewahrung unter Luft- und Licht-Abschluss nehmen

[1]) Zeitschr. für Krystallogr. 37, 265 [1903].

sie mitunter eine violette Färbung an, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren.

Die Constitution der Verbindung kann, sobald man an dem starren Begriff der Valenz festhält, durch die Formeln $Cl.Au:S(C_7H_7)_2$ oder $Au.S(C_7H_7)_2.Cl$ ausgedrückt werden, je nachdem man annimmt, dass das Chloratom in der Anziehungssphäre des Gold- oder der des Schwefel-Atomes befindlich ist. Durch die im Nachfolgenden beschriebenen chemischen Umsetzungen ist diese Frage nicht endgültig entschieden worden.

Die Substanz ist durch ihre Farblosigkeit und alle Reactionen als eine Auroverbindung gekennzeichnet. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in ihre Chloroformlösung fällt Aurosulfid[1]), Au_2S, als graubrauner Niederschlag. Mercaptane geben eine weisse Fällung von unlöslichen Auromercaptiden. So wurde das Auroisamylmercaptid (Ber. Au 65.5, gef. Au 64.4) und das Aurobenzylmercaptid (Ber. Au 63.6, gef. Au 61.3) erhalten.

Wird die Chloroformlösung der Substanz mit einer weingeistigen Lösung von Cyankalium (mindestens 2 Mol. Cyanid auf je 1 Mol. Gold) versetzt, so hinterbleiben nach dem Verdunsten der Flüssigkeit neben krystallinischen Krusten die charakteristischen Tafeln des Dibenzylsulfids (Schmp. 49°). Der wässrige Auszug scheidet auf Zusatz von Salzsäure beim Erwärmen auf dem Wasserbade gelbes, krystallinisches Aurocyanid aus. Die Einwirkung hat also nach folgender Gleichung stattgefunden:

$$Au.S(C_7H_7)_2.Cl + 2KCN = S(C_7H_7)_2 + AuCN.KCN + KCl.$$

Weingeistige Jodkaliumlösung bringt in der Chloroformlösung der Auroverbindung bräunliche Färbung hervor. In der Flüssigkeit ist freies Jod nachzuweisen. Der Verlauf der Reaction kann durch die Beschaffenheit des Verdunstungsrückstandes mit aller Bestimmtheit erkannt werden. Neben kleineren Würfeln von Chlorkalium und grösseren von Jodkalium bemerkt man die Tafeln des Dibenzylsulfids. Ein Theil des Goldes hat sich in metallischem Zustande abgeschieden, und ferner sind concentrisch gruppirte, tiefschwarze Nädelchen der Verbindung AuJ_4K zu sehen. Das ursprünglich gebildete Aurojodid, AuJ, ist also in bekannter Weise durch das im Ueberschuss vorhandene Jodkalium unter Abscheidung von metallischem Gold in das Aurikaliumjodid, AuJ_4K, übergeführt worden:

$$3\,Au.S(C_7H_7)_2.Cl + 4KJ = S(C_7H_7)_2 + Au_2 + AuJ_4K + 3KCl.$$

Alkoholische Silbernitratlösung verursacht in der Chloroformlösung der Verbindung eine tiefschwarze Fällung, welche aus einem

[1]) L. Hoffmann und G. Krüss, diese Berichte 20, 2374 [1887].

Gemisch von Chlorsilber und Goldoxydul besteht. Durch Zusatz der genügenden Menge von Silbernitrat wird das Gold vollständig ausgefällt. Das in Lösung bleibende Dibenzylsulfid wird durch den frei werdenden Salpetersäurerest verändert.

Die interessanteste Umwandelung erleidet die Auroverbindung durch wässriges Ammoniak. Wird die fein vertheilte Substanz mit wässrigem Ammoniak unter Zugabe von Aether geschüttelt, so löst sie sich schnell, und man erhält zwei wasserhelle Schichten, deren obere nach dem Verdunsten des Aethers reines Dibenzylsulfid zurücklässt. Die wässrige Schicht wird nach dem Abdunsten des Aethers filtrirt und über Schwefelsäure zum Verdunsten gebracht. In dem Maasse, in welchem das Ammoniakgas abdunstet, scheiden sich an der Oberfläche der Flüssigkeit weisse, sphäroïdische, mikrokrystallinische Concretionen ab, welche weiterhin als geschlossene Schicht die Oberfläche bedecken, sodass, um vollständige Verdunstung des Wassers zu erreichen, diese Schicht durchstossen werden muss. Schliesslich bleiben glanzlose Krusten von kreideartigem Aussehen zurück, die oberflächlich schiefergrau gefärbt sind. Die Krusten sind anfangs wasserhaltig, verlieren jedoch bei weiterem Verweilen im Exsiccator an Gewicht. Die Bestimmung des Goldgehaltes ergab anfangs 55.5, nach eintägigem Verweilen über Schwefelsäure 57.4, nach 8 Tagen im zerriebenen Zustande 78.0 pCt. Die Formel des Auroaminchlorids, $Au.NH_3.Cl$, erfordert einen Goldgehalt von 79.0 pCt. Wegen der leichten Veränderlichkeit der Verbindung wurde das Verhältniss bestimmt, in welchem Gold und Chlor in ihr enthalten sind. Aus einem unbestimmten Volumen der farblosen, ammoniakalischen Lösung wurde das Gold mittels Hydroxylaminsulfat in der Wärme und aus dem Filtrat das Chlor in gewöhnlicher Weise ausgefällt.

Erhalten: Au 0.2781 g; AgCl 0.2034 g = Cl 0.0503 g. Für $Au.NH_3.Cl$: Au:Cl ber. 1 : 1; gef. 1 : 1.007.

Die Verbindung ist in festem Zustande in Wasser unlöslich, löst sich jedoch leicht in wässrigem Ammoniak unter Zurücklassung geringer Spuren einer flockigen, dunkelfarbigen Substanz, deren Entstehung offenbar auf die oberflächliche Zersetzung zurückzuführen ist. Das Auroaminchlorid zersetzt sich beim Erwärmen, ohne zu schmelzen, zwischen 150° und 200° unter Abgabe von alkalisch reagirendem Gas, das später durch solches von saurer Reaction verdrängt wird, zugleich bildet sich ein Sublimat von Chlorammonium, während metallisches Gold zurückbleibt.

Durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Aurochlorid AuCl, wurde eine farblose Lösung erhalten, die beim Verdunsten einen

festen Körper hinterliess, der in seinem Verhalten durchaus dem beschriebenen Auroaminchlorid entsprach[1]).

Kurz vor Abschluss dieser Zeilen wurde die Beobachtung gemacht, dass das Auroaminchlorid auch erhalten werden kann durch vorsichtige Zugabe von alkoholischem Ammoniak zu der Chloroformlösung der Aurosulfinverbindung. Es fällt als ein rein weisser, kryptokrystallinischer Niederschlag aus, der viel grössere Beständigkeit zeigt als der aus wässriger Lösung erhaltene Körper und im trocknen Zustande fast genau den von der Formel $Au.NH_3.Cl$ geforderten Goldgehalt besitzt. Ber. Au 79.0, gef. Au 78.7 pCt. Auf Grund dieser Beobachtung soll eine genauere Untersuchung des Auroaminchlorids unternommen werden.

Durch das im Vorstehenden gekennzeichnete Verhalten der Auroverbindung wird die ungemein geringe Haftfestigkeit des Schwefels am Goldatome nachgewiesen. Auf diese Thatsache sind alle die Verschiedenheiten zurückzuführen, welche die Goldverbindung gegenüber den beständigeren Platosulfinverbindungen Blomstrand's in ihrem Verhalten zeigt. Man wird also die Formel $Au.S(C_7H_7)_2.Cl$ und den Namen Auro-dibenzylsulfinchlorid mit der Constitution des Körpers in Einklang bringen können.

2. Dichlorauri-dibenzylsulfid, $[Au, Cl_2, S(C_7H_7)_2]$.

Die bei Herstellung des Aurodibenzylsulfinchlorids auftretende intermediäre farbige Verbindung kann leicht in reinem Zustande erhalten werden. Aetherische Lösungen von Goldchlorwasserstoffsäure (2 Mol.) und Dibenzylsulfid (3 Mol.) werden gemischt. Nach vollendeter Abscheidung des voluminösen, orangefarbenen Niederschlages wird dieser abfiltrirt, mit Aether gewaschen und nach dem Trocknen aus siedendem Chloroform umkrystallisirt. Man erhält so sehr feine, seidenglänzende Nadeln von feuriger Orangefarbe. Bei langsamem Verdunsten der Chloroformlösung werden etwas compactere Nadeln von dunklerer Farbe

[1]) Es ist auffallend, dass diese so leicht darstellbare und für die Chemie des Goldes nicht unwichtige Verbindung nirgends in der Literatur näher beschrieben ist. Mir ist nur eine kurze Bemerkung in Fehling's Handwörterbuch der Chemie III, 480 auffindbar gewesen, welche lautet: »AuCl bildet mit NH_3 eine farblose, in seidenglänzenden Nadeln krystallisirende, leicht zersetzbare Verbindung: $AuClNH_3$? Blomstrand.« Diese Notiz ist übergegangen in Dammer's Handbuch der anorg. Chem. III, 761. Da indessen Kurnakow: Journ. für prakt. Chem. [2] 52, 528, bei Gelegenheit seiner Speculationen über die Constitution der complexen Metallverbindungen auch das Auroaminchlorid in den Kreis seiner Betrachtungen zieht, so ist wohl anzunehmen, dass eine genauere Beschreibung dieses Körpers existire, sei sie von Blomstrand selbst, oder von einem anderen Forscher gegeben.

erhalten. Diese Verbindung ist vollkommen licht- und luft-beständig. Sie ist schwer in Aether und in Alkohol, wenig in kaltem, reichlich in siedendem Chloroform löslich. Die Lösungen sind gelb bis gelbroth gefärbt. Die alkoholische Lösung des Körpers entfärbt sich langsam bei längerem Stehen, schnell beim Erhitzen zum Sieden unter Reduction eines Theiles des in ihr enthaltenen Goldes. In der farblos gewordenen Lösung ist Aurodibenzylsulfinchlorid enthalten. Der Körper schmilzt bei 127° unter gleichzeitiger Zersetzung, Abscheidung von metallischem Gold und deutlich bemerkbarer Gasentwickelung.

Zur Analyse der Verbindung wurde der Gold-, Chlor- und Schwefel-Gehalt bestimmt, der erste durch Glühen der Substanz. Die Substanz wurde ferner mit einem Ueberschuss von alkoholischer Kalilauge zur Trockne verdampft und aus dem wässrigen Auszuge das Chlor gefällt. Nach der Behandelung der Substanz mit concentrirter Salpetersäure wurde in dem Filtrat vom ausgeschiedenen Gold der Schwefel als Schwefelsäure bestimmt.

Verbindung aus $AuCl_3$ und $S(C_7H_7)_2$. 0.3922 g Sbst.: 0.1604 g Au. — 0.4812 g Sbst.: 0.2821 g AgCl. — 0.5304 g Sbst.: 0.2468 g $BaSO_4$.

Verbindung aus $AuS(C_7H_7)_2Cl$ und $OS(C_7H_7)_2$ (vergl. unten). 0.5168 g Sbst.: 0.2119 g Au. — 0.4229 g Sbst.: 0.2469 g AgCl. — 0.6015 g Sbst.: 0.2744 g $BaSO_4$.

$Cl_2AuS(C_7H_7)_2$.	Ber.	Au 40.9,	Cl 14.7,	S 6.6.
	Gef.	» 40.9, 41.0,	» 14.5, 14.4,	» 6.4, 6.3.

In Ermangelung eines wirklich rationell gebildeten Namens möge die Verbindung als Dichlorauri-dibenzylsulfid bezeichnet werden. Sie besitzt alle Kennzeichen einer Auriverbindung. Für eine solche Auffassung spricht vor allen Dingen ihre Körperfarbe. Alkoholische Ammoniaklösung verursacht in der Chloroformlösung unter Entfärbung der Flüssigkeit die Bildung eines lehmfarbenen, amorphen Niederschlages, der im trocknen Zustande beim Erhitzen schwach explodirt. Schwefelwasserstoff bewirkt eine tiefschwarze Fällung von sogenanntem Auriaurosulfid, Au_2S_2 [1]). Alkoholische Kalilauge verursacht vollständige Fällung des Goldes in Form eines tiefschwarzen Niederschlages [2]).

Beim Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung des Aurodibenzylsulfinchlorids färbt sich diese intensiv gelb. Die Einwirkung geht wahrscheinlich weiter als bis zur blossen Addition des Halogens. Wird dagegen die Chloroformlösung vorsichtig und allmählich mit Brom versetzt, so scheiden sich nach einiger Zeit dunkelrothe Nadeln aus, welche wahrscheinlich die Verbindung $Br.(Cl).Au.S(C_7H_7)_2$ darstellen. Die Addition der Halogene an die Aurosulfinverbindung wurde des-

---

[1]) L. Hoffmann und G. Krüss, diese Berichte 20, 2706 [1887].

[2]) P. Schottländer, Ann. d. Chem. 217, 336 ff.

halb nicht näher erforscht, weil ein anderer, viel glatter verlaufender Process die Rückverwandelung der Auro- in die Auri-Verbindung gestattet, der weiter unten erwähnt werden soll.

Eine Constitutionsformel für das Dichlorauridibenzylsulfid ist mit der unpaaren Valenzzahl des Goldes nicht in Einklang zu bringen. Die Verbindung schliesst sich einer Reihe von Goldderivaten an, deren Zusammenstellung von P. Schottländer[1]) gegeben ist. Dieser Forscher ist deshalb geneigt, dem Golde in den dort angeführten Verbindungen Zweiwerthigkeit zuzusprechen. Allein ein Blick auf diese Liste lehrt, dass alle angeführten Derivate nicht gut charakterisirte Verbindungen sind, ja dass sogar die Existenz einiger von ihnen bestritten wird[2]). Von keiner der angeführten Verbindungen kann eine Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt werden, da es nicht möglich ist, sie unzersetzt in Lösung zu bringen. Mit dem Dichlorauridibenzylsulfid, welches sich unzersetzt in Chloroform löst, wurde die Bestimmung seines Molekulargewichtes nach der Methode der Siedepunktserhöhung ausgeführt.

Lösungsmittel	Substanz	Δ	gef. M	ber. M
21.83	0.1550	0.042°	607	
»	0.2544	0.069°	608	482.2
»	0.4033	0.110°	604	

Trotz der guten Uebereinstimmung der Versuche untereinander, welche die Unabhängigkeit des Molekulargewichtes von der Concentration der Lösung ergab, ist das Resultat ein unbefriedigendes. Der gefundene Werth liegt indessen näher dem einfachen als dem doppelten Molekulargewicht. Deshalb ist es nicht angängig, die Verbindung als eine Auriauroverbindung zu bezeichnen und ihr unter Verdoppelung des Molekulargewichtes die Constitution $\begin{matrix}(C_7H_7)_2S \\ Cl_2\end{matrix}\!\!>\!Au-Au\!<\!\!\begin{matrix}S(C_7H_7)_2 \\ Cl_2\end{matrix}$

oder $[Cl.Au:S(C_7H_7)_2 + \begin{matrix}Cl \\ Cl \\ Cl\end{matrix}\!\!>\!Au:S(C_7H_7)_2]$ zu ertheilen.

Erst wenn das Verhalten des Aurichlorids zu noch anderen organischen Sulfiden (es empfiehlt sich zu diesem Zweck besonders das Diäthylendisulfid) erforscht sein wird, werden berechtigte Schlüsse auf die Constitution der beschriebenen Verbindung gezogen werden können.

---

[1]) Ann. d. Chem. 217, 380.

[2]) G. Krüss und F. W. Schmidt, diese Berichte 20, 2643 [1887].

III. Ueber den chemischen Vorgang bei Bildung der Verbindungen des Aurichlorids mit dem Dibenzylsulfid.

Die beschriebenen Goldverbindungen entstehen unter Abspaltung von Chloratomen, über deren Wirkungsweise Rechenschaft zu geben ist. Das abgespaltene Chlor wirkt verändernd ein auf das im Ueberschuss befindliche Dibenzylsulfid unter Bildung von Substanzen, die aus dem Reactionsgemisch isolirt und ihrer chemischen Natur nach bestimmt werden müssen. Wird die bei der beschriebenen Herstellung von Dichlorauridibenzylsulfid erhaltene gelbe, ätherische Mutterlauge durch Schwefelwasserstoff vom Gold befreit und das farblose Filtrat zur Entziehung des Salzsäuregehalts mit Wasser geschüttelt, so hinterlässt die abgetrennte ätherische Schicht eine aus feinen Blättchen bestehende Krystallisation. Aus dieser entfernt man noch vorhandenes Dibenzylsulfid durch Behandeln mit kleinen Mengen von Aether und krystallisirt den Rückstand aus siedendem Aether um.

Man erhält auf diese Weise weiche, perlmutterglänzende Krystallblätter vom Schmp. 133°, welche sich in allen ihren Eigenschaften mit dem aus Dibenzylsulfid und Salpetersäure leicht erhältlichen Dibenzylsulfinoxyd[1]), $O:S:(C_7H_7)_2$, als identisch erweisen.

Die Entstehung dieses Körpers geht unter Mitwirkung des in dem Lösungsmittel und in dem verwendeten Goldsalz befindlichen Wassers vor sich: $2AuCl_3 + 3S(C_7H_7)_2 + H_2O = 2Cl_2AuS(C_7H_7)_2 + OS(C_7H_7)_2 + 2HCl$. Es muss hierbei als Zwischenkörper ein unbeständiges Chloradditionsproduct, $Cl_2S(C_7H_7)_2$, angenommen werden. Zu dieser Annahme berechtigt die Existenz von sehr leicht zersetzlichen Additionsproducten der Halogene an Sulfide von aliphatischen Radicalen kleinen Molekulargewichts[2]).

Beim Mischen von Lösungen von Goldchlorid mit Lösungen von Dibenzylsulfid geht jedenfalls die Anlagerung des Sulfids an die Goldverbindung (bei Anwendung von Goldchlorwasserstoffsäure unter Abspaltung von Salzsäure) momentan vor sich, worauf man aus der tief orangerothen Färbung, welche die gemischten Lösungen sofort annehmen, schliessen darf. Man kann demnach als Anfangsphase der von dem Aurichlorid zum Aurodibenzylsulfinchlorid führenden Reaction den Zustand: $Cl_3AuS(C_7H_7)_2 + S(C_7H_7)_2 + H_2O$ annehmen. Die Ausscheidung des Körpers $Cl_2AuS(C_7H_7)_2$ kann als intermediäre Phase angesehen werden,

---

[1]) C. Märcker, Ann. d. Chem. 136, 75; R. Otto und R. Lüders, diese Berichte 13, 1284 [1880].

[2]) Cahours, Ann. d. Chem. 135, 355.

sodass der ganze Verlauf der Reaction durch die folgenden Phasen ($R = C_7H_7$) gekennzeichnet ist:

$$2\,Cl_3AuSR_2 + 2\,SR_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons 2\,Cl_2AuSR_2 + OSR_2 + SR_2 + H_2O + 2\,HCl$$

Anfangsphase — Mittelphase

$$\rightleftharpoons 2\,ClAuSR_2 + 2\,OSR_2 + 4\,HCl$$

Endphase.

Auf Grund einer ganz zufälligen Beobachtung konnte nachgewiesen werden, dass die oben durch ihre Phasen gekennzeichnete Reaction vollkommen umkehrbar ist, wie die Pfeile andeuten sollen. Diese Thatsache war nach Beschaffenheit der Phasen durchaus nicht vorauszusehen. Wird in eine der Endphase entsprechende Lösung von Aurodibenzylsulfinchlorid und Dibenzylsulfinoxyd (nur Chloroform ist als Lösungsmittel anwendbar) Chlorwasserstoff eingeleitet, so kann man den Zustand der Lösung bis zur Mittelphase oder über diese hinweg bis zur Ausgangsphase zurückführen, je nach dem Mengenverhältniss, in welchem die beiden Ingredientien angewandt worden sind. Das Dibenzylsulfinoxyd verhält sich dem Chlorwasserstoff gegenüber wie ein Superoxyd.

Wird in eine Lösung von $ClAuS(C_7H_7)_2$ und $OS(C_7H_7)_2$ (Letzteres in einer zur Ueberführung in die Anfangsphase unzureichenden Menge) ein langsamer Strom trocknen Chlorwasserstoffgases geleitet, so nimmt die farblose Flüssigkeit sofort gelbe Färbung an, die sich nach und nach bis zur gelbrothen Nuance vertieft. Die Flüssigkeit erscheint zugleich leicht getrübt durch das entstandene Wasser, welches sich nach einiger Zeit in deutlich erkennbaren Tröpfchen an der Oberfläche ansammelt. Allmählich scheiden sich die orangefarbenen Nadeln der intermediären Auriverbindung $Cl_2AuS(C_7H_7)_2$ ab. Aus einer Mischung von 3.84 g $ClAuS(C_7H_7)_2$ und 0.93 g $OS(C_7H_7)_2$ wurden auf diese Weise 3.28 g $Cl_2AuS(C_7H_7)_2$ erhalten, während nach der Berechnung 3.89 g entstehen sollten. Der bei dem Versuche sich ergebende Fehlbetrag ist leicht durch die nicht unbeträchtliche Löslichkeit der sich abscheidenden Substanz in Chloroform zu erklären.

Löst man gleiche Gewichtstheile von $ClAuS(C_7H_7)_2$ und $OS(C_7H_7)_2$ in Chloroform, so färbt sich beim Einleiten von Salzsäure, ohne dass eine Ausscheidung erfolgt, die Flüssigkeit viel tiefer gelbroth. Erst nach etwa 24 Stunden, wenn aus dem offenen Gefäss die Salzsäure entweichen kann, bilden sich allmählich die charakteristischen orangefarbenen Nadeln der Verbindung $Cl_2AuS(C_7H_7)_2$, deren Entstehung auf die Reduction der der Anfangsphase entsprechenden, leicht löslichen Verbindung $Cl_3AuS(C_7H_7)_2$ durch das entstandene Dibenzylsulfid zurückzuführen ist.

Die Identität der auf dem beschriebenen Wege erhaltenen Verbindung $Cl_2AuS(C_7H_7)_2$ und der direct aus Goldchlorid und Dibenzylsulfid entstehenden wurde mit aller Bestimmtheit erwiesen (vergl. die oben angeführte Analyse).

Es scheint, dass die dem Dibenzylsulfinoxyd zukommende Eigenschaft, gegenüber dem Chlorwasserstoff als Superoxyd zu wirken, den Sulfinoxyden im allgemeinen zukommt.

Diphenyl-sulfinoxyd, $OS(C_6H_5)_2$ (aus Thionylchlorid, $OSCl_2$, und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten), ist ebenfalls im Stande, das Aurodibenzylsulfinchlorid bei Einwirkung von Salzsäure auf die gemischte Lösung beider Körper in die Verbindung $Cl_2AuS(C_7H_7)_2$ überzuführen.

Der Process der Bildung des Aurodibenzylsulfinchlorids aus dem Aurichlorid verläuft in der oben angedeuteten Weise nur, wenn das nöthige Wasser und die genügende Menge von Dibenzylsulfid vorhanden ist. Arbeitet man unter Ausschluss von Feuchtigkeit, indem man z. B. das vollkommen wasserfreie Salz $AuCl_4NH_4$ mit einer Chloroformlösung von Dibenzylsulfid zusammenbringt, so findet ebenfalls Einwirkung unter Salzsäureentwickelung statt. Hierbei scheinen die abgespaltenen Chloratome auf den Wasserstoff der im Benzylreste vorhandenen Methylengruppe einzuwirken. Ist dagegen eine ungenügende Menge von Dibenzylsulfid vorhanden, so wirken die Chloratome auf das gebildete Dibenzylsulfinoxyd in der Weise ein, dass Benzaldehyd und Dibenzyldisulfid entstehen.

Die gleiche Spaltung erleidet aber das Dibenzylsulfinoxyd auch schon unter der Einwirkung trocknen Chlorwasserstoffgases für sich allein. Dieser Vorgang soll Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

---

501. L. Spiegel: Weitere Mittheilungen über das Yohimbin. 2. Abhandlung: Die Methylirung der Yohimboasäure.

[Gemeinsam mit H. Kaufmann.]

(Eingegangen am 8. August 1905.)

In der letzten Mittheilung [1]) ist angegeben worden, dass bei Einwirkung von Diazomethan auf Yohimboasäure eine schön krystallisirende Substanz vom Schmp. 296° und eine in organischen Lösungsmitteln sehr leicht lösliche, die bei ca. 125° schmilzt, erhalten wurden, dass die erste auch schon bei Einwirkung von kaltem Methylalkohol auf Yohimboasäure entsteht.

[1]) Diese Berichte 37, 1759 [1904].

Die Analysen dieser bei 296° schmelzenden Substanz, die seitdem ausgeführt wurden, schienen für Eintritt einer Methylgruppe in die Molekel $C_{20}H_{26}N_2O_4$ der Yohimboasäure und Austritt von 1 Mol. Wasser aus je zwei Molekeln der entstandenen Methylverbindung zu sprechen, da sie gut für die Zusammensetzung $C_{42}H_{54}N_4O_7 = [2\,C_{20}H_{25}N_2O_4(CH_3) - H_2O]$ stimmten. Hiergegen sprach, dass in der Substanz weder Methoxyl noch *N*-Methyl[1]) nachgewiesen werden konnte; mehr noch die weitere Beobachtung, dass dieselbe Substanz aus Yohimboasäure auch durch Behandlung mit kaltem absolutem Aethylalkohol erhalten werden konnte. Die auf beiden Wegen gewonnenen Verbindungen zeigten gleiches Aussehen, gleiches Verhalten gegen Lösungsmittel, den gleichen Schmelzpunkt, der auch bei einem Gemische beider völlig scharf blieb. Dass kein Alkyl eingetreten sein konnte, ergab sich ferner aus dem Verhalten gegen Alkohole und Salzsäure. Die mit Methylalkohol erhaltene Substanz lieferte mit Aethylalkohol und Salzsäure lediglich Yohimbäthylin[2]), die mit Aethylalkohol gewonnene mit Methylalkohol und Salzsäure nur Yohimbin.

Schliesslich wurde festgestellt, dass die Verbindung beim Umkrystallisiren aus Wasser sich in Yohimboasäure zurückverwandelt. Es kann sich also nur um das Anhydrid dieser Säure handeln, und zwar kommt ihm die Formel $C_{20}H_{24}N_2O_3$ zu.

Der andere, niedriger (bei 120—125°) schmelzende Körper ist nicht krystallisirbar. In Wasser nahezu unlöslich, in organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, scheidet er sich nach hinreichender Concentration oder nach Zusatz von Wasser zu alkoholischen Lösungen stets als schmierige Masee ab, die erst beim Trocknen erhärtet. Bei Behandlung mit Ammoniak in der Kälte scheidet sich aus dieser Masse Yohimbin ab, während in der hiervon abfiltrirten Lösung sich Yohimboasäure befindet. Es scheint also jedenfalls in dieser Masse yohimboasaures Yohimbin vorzuliegen. Eine Uebergangsstufe von Yohimboasäure zu Yohimbin scheint nicht darin vorhanden zu sein, denn die Einwirkung von Methylalkohol und Salzsäure verläuft nicht schneller als auf reine Yohimboasäure. Nach einstündigem Stehen der mit Salzsäure gesättigten Lösung bestand noch die Hauptmenge aus unveränderter bezw. mit Ammoniak leicht ausziehbarer Yohimboasäure.

---

[1]) Hr. Prof. H. Meyer hatte die grosse Liebenswürdigkeit, diese und einige andere *N*-Methylbestimmungen einer Nachprüfung zu unterziehen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche. Sp.

[2]) Diese Berichte 37, 271 [1904].

Die in der früheren Abhandlung erwähnten beiden Substanzen sind also nicht geeignet, einen Aufschluss für die Art des Ueberganges von Yohimboasäure in Yohimbin zu liefern.

Ein Versuch, durch Einwirkung von Diazomethan auf Yohimboasäure in ätherischer Lösung bezw. Suspension das erwartete Zwischenproduct zu fassen, schlug fehl. Die Reaction erfolgt hier nur sehr mangelhaft, und es findet sich nach längerem Stehen neben wenig Yohimbin nur unveränderte Yohimboasäure.

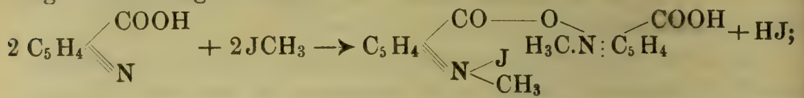
Bei Einwirkung von Dimethylsulfat, sowie von Jodmethyl und Natriumhydrat entsteht aus Yohimboasäure eine neue Verbindung, die bei 293—294° schmilzt, aber trotz des naheliegenden Schmelzpunktes von der durch Einwirkung von Methyl- oder Aethyl-Alkohol entstehenden durchaus verschieden ist. Sie hat die Zusammensetzung $C_{21}H_{28}N_2O_4$ und enthält kein Methoxyl. Das Methyl muss also an Stickstoff getreten sein, und die Verbindung kann zunächst als Methyl-yohimboasäure bezeichnet werden. Sie ist eine sehr schwache Säure. Wir hatten erwartet, aus dieser Verbindung sehr glatt durch Methylalkohol und Salzsäure Yohimbin zu gewinnen, aber alle diesbezüglichen Versuche schlugen fehl. Es wurde vielmehr die Verbindung unverändert wiedergewonnen.

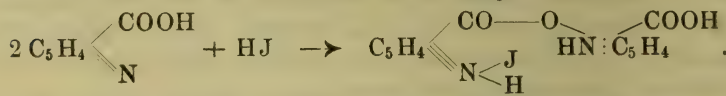
Verschiedene Beobachtungen, besonders die leichte Bildung des Anhydrids $C_{20}H_{24}N_2O_3$ legten es nahe, die Molekulargrösse der Yohimboasäure und des Yohimbins direct zu bestimmen. Des Vergleiches wegen war es wünschenswerth, beide Bestimmungen in dem gleichen Lösungsmittel auszuführen. Als einziges geeignetes Mittel, das beide Substanzen in genügender Menge löst, konnte nur Eisessig in Betracht kommen. Die Bestimmung ergab für Yohimbin genügend stimmende Zahlen für die Formel $C_{22}H_{28}N_2O_3$, für Yohimboasäure aber nur etwa die Hälfte des sich für die entsprechende Formel $C_{20}H_{26}N_2O_4$ berechnenden Werthes. Es wäre danach die Yohimboasäure $C_{10}H_{13}NO_2 = C_9H_{12}\begin{cases} COOH \\ \equiv N \end{cases}$ zu formuliren und zu erwägen, ob die beobachteten Erscheinungen auf Grund einer solchen Formulirung erklärt werden können.

In scheinbarem Widerspruche dazu steht, dass, wie in der vorigen Abhandlung angegeben, Yohimboasäure nach dem Ergebniss von Titrationen und nach der Analyse des Silbersalzes für die Formel $C_{20}H_{26}N_2O_4$ nur 1 Aequivalent Säure oder Base bindet. Es gehen nun aber einzelne Säuren, welche tertiären Stickstoff enthalten, ausserordentlich leicht in dimolekulare, betaïnartige Verbindungen über. So hat kürzlich R. Turnau[1]) gezeigt, dass Picolinsäure nicht nur bei der Me-

[1]) R. Turnau, Monatsh. f. Chem. 26, 537 [1905].

thylirung, sondern schon bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure derartige Verbindungen liefert.





Die Yohimboasäure scheint noch leichter, sowohl bei Einwirkung von Säuren wie von Basen, eine derartige dimolekulare Verbindung zu liefern. Die Salze würden danach sich von der Säure

$$N\vdots C_9H_{12}.CO.O.NH\vdots C_9H_{12}.CO_2H$$

ableiten.

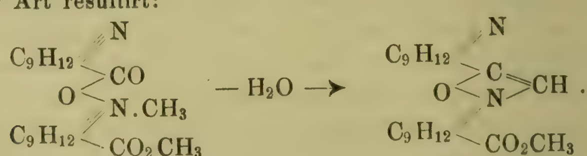
Der Methylyohimboasäure wäre danach die Formel

$$N\vdots C_9H_{12}.CO.O.N(CH_3)\vdots C_9H_{12}.CO_2H$$

zuzuschreiben.

Das Yohimbin, wie ich es früher aus der Pflanze erhalten, das der Formel $C_{22}H_{30}N_2O_4$ entsprach, könnte der Methylester dieser Säure sein. Der experimentelle Beweis hierfür hat sich leider bisher nicht erbringen lassen, da, wie erwähnt, die sehr schwache Methylyohimbinsäure sich mit Alkohol und Salzsäure nicht esterificirt (ob andere Esterificirungsmittel besseren Erfolg haben, wäre noch zu prüfen[1]). Bei der directen Behandlung der Yohimboasäure mit Esterificirungsmitteln erfolgt offenbar die Esterificirung gleichzeitig mit der Anlagerung des Alkyls an den Stickstoff und dessen Bindung an Sauerstoff.

Das Anhydroyohimbin, welches aus dem Vorerwähnten, wie ich früher ausführlich dargelegt habe, unter verschiedenen Bedingungen, u. a. bei der Salzbildung, entsteht und jetzt schlechtweg als Yohimbin bezeichnet wird, enthält nun die Bestandtheile von 1 Mol. Wasser weniger als der eben entwickelten Formel entspricht. An welcher Stelle dieses Wasser austritt, dafür giebt vielleicht der Umstand einen Anhalt, dass Yohimbin sein Stickstoffmethyl nur sehr schwer und niemals vollständig abgiebt. Man könnte wohl annehmen, dass diese Methylgruppe mit dem Kohlenstoff des nahestehenden Carbonyls sich unter Wasseraustritt und Ringschluss verbindet, sodass eine Verbindung folgender Art resultirt:



[1]) Ein Versuch mit Diazomethan an dem analog unter Anwendung von Aethylsulfat gewonnenen Körper blieb gleichfalls ergebnisslos.

Dass ein derartiger Ring sowohl durch Säuren wie durch Alkalien aufgespalten werden kann, wie das Entstehen von Jodmethyl nach Behandlung mit Jodwasserstoffsäure und völliger Entfernung des Sauerstoffmethyls und die Bildung von Yohimboasäure durch Einwirkung von Kalilauge voraussetzt, dürfte kaum befremdlich erscheinen.

Ueber die Constitution des Restes C_9H_{12} möchte ich zur Zeit noch keine Vermuthung äussern. Erwähnt sei nur, dass bei verschiedenen Spaltungsversuchen eine leicht flüchtige Base gewonnen wurde, deren Dämpfe den mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn röthen, und die sich durch einen fürchterlich penetranten, fäcalartigen Geruch auszeichnet. Mit salpetriger Säure geben ihre Lösungen keine Färbung.

Experimenteller Theil.

Einwirkung von Diazomethan auf Yohimboasäure.

Yohimboasäure löst sich in kaltem Methylalkohol zunächst glatt auf. Lässt man die Lösung aber nur wenige Minuten stehen, so erfolgt Ausscheidung von Krystallen, die bei 296° schmelzen.

Es wurde zu der methylalkoholischen Lösung, ohne die Bildung der Krystalle abzuwarten, kalt gehaltene, mit ätherischer Jodlösung titrirte, ätherische Diazomethanlösung in solcher Menge zugefügt, wie sich für die Einführung einer Methylgruppe in die Molekel $C_{20}H_{26}N_2O_4$ berechnet. (Auch weiterhin gelten die berechneten Mengen immer für diese ursprünglich angenommene Formel der Yohimboasäure.) Nach eintägigem Stehen wurde die Mischung noch 1 Stunde am Rückflusskühler erhitzt. Es blieb eine krystallinische Substanz ungelöst, die sich als identisch mit der oben erwähnten vom Schmp. 296° erwies. Die davon abfiltrirte Lösung wurde auf dem Wasserbade vom Methylalkohol befreit und der Rückstand aus 50-proc. Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten schied sich eine schmierige Masse ab, daneben einzelne Krystalle, die mechanisch von der Schmiere getrennt und für sich nochmals aus 50-procentigem Alkohol umkrystallisirt wurden. Diese Krystalle erwiesen sich ebenso wie solche, die bei weiterem Einengen der ersten Mutterlauge noch anschossen, durch Schmelzpunkt und sonstiges Verhalten als Yohimbin. Die Schmiere wurde nochmals durch Umlösen aus 50-procentigem Alkohol gereinigt, dann auf porösem Thon abgesaugt, wobei sie fest wurde. Sie schmolz dann bei etwa 120° (bei anderen Versuchen bis zu 125°). Wurde sie mit verdünntem Ammoniak übergossen, so schied sich, während ein Theil in Lösung ging, eine weisse, flockige Masse ab, die nach Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol sich wiederum als Yohimbin erwies. Die ammoniakalische Lösung schied beim Verdunsten des Ammoniaks Krystalle ab, die hierdurch und durch den Schmelzpunkt (269°) als Yohimboasäure charakterisirt wurden. Wurde nur die Hälfte der nach der Titration berechneten Diazomethanlösung angewandt, so waren die Resultate qualitativ die gleichen.

Bei einigen Versuchen wurde mit einem Ueberschuss von Diazomethan gearbeitet. Es war dann sämmtliche Yohimboasäure in Yohimbin verwandelt.

Yohimboasäureanhydrid, $C_{20}H_{24}N_2O_3$.

Die erwähnten Krystalle vom Schmp. 296° entstehen, wie schon im allgemeinen Theil hervorgehoben wurde, auch bei Einwirkung von Aethylalkohol auf Yohimboasäure. Sie sind in den Alkoholen auch in Siedehitze sehr schwer löslich und liessen sich auch aus anderen Mitteln nicht ohne Veränderung umkrystallisiren. Sie wurden daher zur Reinigung mit Methyl- bezw. Aethyl-Alkohol ausgekocht, nach Filtration schnell auf porösem Thon abgesaugt und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Bei längerem Verweilen an der Luft zerfallen die glänzenden Krystalle in ein krystallinisches Pulver. Bei sehr langsamem Erhitzen tritt die Schmelzung schon bei 249° ein. Sauerstoff-Methyl oder Stickstoff-Methyl liess sich nicht nachweisen. Die Analysen ergaben:

a) Im Exsiccator über Schwefelsäure bis zur Constanz getrocknet:

0.1180 g Sbst.: 0.3016 g CO_2, 0.0710 g H_2O. — 0.2251 g Sbst.: 0.5760 g CO_2, 0.1447 g H_2O.

b) Im Vacuumexsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet:

III. 0.2281 g Sbst.: 0.5817 g CO_2, 0.1513 g H_2O.

c) Im Vacuumexsiccator, dann noch bei 80° getrocknet:

IV. 0.1172 g Sbst.: 0.2975 g CO_2, 0.0779 g H_2O.

$C_{20}H_{24}N_2O_3$. Ber. C 70.51, H 7.11.
Gef. » 69.70, 69.67, 69.55, 69.23, » 6.73, 7.19, 7.42, 7.44.

Danach scheint das im gewöhnlichen Exsiccator getrocknete Product Spuren Methylalkohols zurückgehalten zu haben. Nach vollständiger Entfernung derselben verändert es sich langsam und scheint selbst im Vacuumexsiccator Wasser aufzunehmen. Schneller erfolgt die Veränderung beim Liegen an der Luft, am schnellsten beim Kochen mit Wasser, bis alles in Lösung gegangen ist. Beim Erkalten scheiden sich aus dieser Lösung kleinere Kryställchen aus, die bei 269° schmelzen und auch durch die Analyse sich als regenerirte Yohimboasäure erwiesen.

0.1945 g Sbst.: 0.4750 g CO_2, 0.1361 g H_2O.

$C_{20}H_{26}N_2O_4$. Ber. C 66.98, H 7.31.
Gef. » 66.60, » 7.83.

Wird das Anhydrid in verdünntem Ammoniak gelöst und die Lösung schnell unter Umrühren erwärmt, so scheiden sich Krystalle aus, die zunächst noch nahezu den Schmelzpunkt des Anhydrids zeigen, nach einstündigem Stehen aber in Yohimboasäure übergehen. Diese wird direct erhalten, wenn die ammoniakalische Lösung langsam erwärmt oder das Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet wird.

Das durch Einwirkung von Methylalkohol auf Yohimboasäure gewonnene Anhydrid wurde der Behandelung mit Aethylalkohol und Salzsäure in der früher[1]) beschriebenen Weise unterworfen. Aus dem auskrystallisirten Chlorhydrat schied sich durch Ammoniak Yohimbäthylin (Schmp. 189°) ab. Wurde die Esterificirung mit Methylalkohol vorgenommen, so resultirte Yohimbin vom Schmp. 231° (uncorr.), ebenso bei der gleichen Veresterung des mit Hülfe von Aethylalkohol gewonnenen Anhydrids.

Einwirkung von Dimethylsulfat auf Yohimboasäure. Methyl-yohimboasäure, $C_{21}H_{28}N_2O_4$.

Yohimboasäure wurde mit den berechneten Mengen Dimethylsulfat und *n*-Kalilauge geschüttelt. Nach kurzer Zeit schieden sich farblose Krystalle ab, die leicht aus Wasser umkrystallisirt werden konnten und dann bei 293—294° schmolzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Salzsäure oder Essigsäure; in dieser Lösung erzeugt Ammoniak keinen Niederschlag, Natronlauge im Ueberschusse eine Fällung, die sich in reinem Wasser wieder löst; aus der so gewonnenen Lösung, welche offenbar das Natriumsalz in stark dissociirtem Zustande enthält, wird beim Reiben mit einem Glasstabe freie Methylyohimboasäure abgeschieden. In verdünntem Ammoniak löst sich diese nur theilweise, in concentrirtem vollständig; sie wird aber auch aus dieser Lösung beim Reiben mit dem Glasstab sofort wieder ausgeschieden. Die Säure enthält kein Methoxyl.

0.17455 g Sbst.: 0.4318 g CO_2, 0.1184 g H_2O.

$C_{21}H_{28}N_2O_4$. Ber. C 67.69, H 7.59.
Gef. » 67.47, » 7.59.

Aus den ammoniakalischen Mutterlaugen krystallisirt beim Einengen häufig Yohimboasäure aus neben einem in grossen Krystallen sich ausscheidenden Körper vom Schmp. 254°, der nach seinem ganzen Verhalten eine Verbindung von Yohimboasäure und Methylyohimboasäure zu sein scheint, bisher aber nicht näher untersucht wurde.

In die alkoholische Lösung der Methylyohimboasäure wurde Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Es trat nach mehrtägigem Stehen und auch nach Verjagung der überschüssigen Salzsäure keine Ausscheidung ein. Beim Eindampfen der Lösung hinterblieb eine schmierige Substanz, die mit Ammoniak keine Fällung gab und nach Zusatz von Natronlauge die Methylyohimboasäure unverändert auskrystallisiren liess.

[1]) Diese Berichte 37, 1763 [1904].

Einwirkung von Diäthylsulfat auf Yohimboasäure

führt zu einem Körper, der sich ganz analog dem vorigen verhält, aber schon bei 250° schmilzt. Er kann ohne nähere Untersuchung als Aethyl-yohimboasäure, $C_{22}H_{30}N_2O_4$, angesprochen werden. Weder durch Behandelung mit Methylalkohol und Salzsäure, noch mit Diazomethan in methylalkoholischer Lösung konnte eine weitere Alkylirung erzielt werden, es wurde vielmehr die Verbindung unverändert wiedergewonnen.

Einwirkung von Jodmethyl auf Yohimboasäure.

Yohimboasäure wurde mit Jodmethyl und Natronlauge in den berechneten Mengen 8 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Dann wurde das Gemisch mit Essigsäure versetzt. Es entstand eine schmierige Fällung, die nach Entfernung der überstehenden Flüssigkeit wiederholt mit kleinen Mengen kalten Wassers ausgezogen wurde. Allmählich ging fast alles in Lösung, bei deren Einengen im Vacuum (zuweilen neben bei 98—99° schmelzenden, nadelförmigen Krystallen einer jodhaltigen Substanz) Blättchen auskrystallisirten. Diese schmolzen nach Umkrystallisiren aus Wasser bei 293° und erwiesen sich in jeder Beziehung als identisch mit der durch Dimethylsulfat gewonnenen Methyl-yohimboasäure.

Die Ausbeuten an Methylyohimboasäure sind bei beiden Verfahren recht schlecht; man erhält höchstens 1/3 der angewandten Yohimboasäure in Form der methylirten Säure krystallisirt, während der Rest nur in Form von Schmieren zu gewinnen ist, die durch kein Mittel in guten, einheitlichen Zustand gebracht werden konnten. Alle Versuche, die Ausbeute durch Anwendung von überschüssigem Methylirungsmittel oder durch Anwendung höherer Temperatur (im Einschlussrohr) zu erhöhen, schlugen fehl. Bei der Einwirkung von Diäthylsulfat ist die Ausbeute noch schlechter.

Molekulargewichtsbestimmungen.

I. Yohimboasäure in Eisessig.

0.2902 g Sbst.: 20.832 g Eisessig: Erniedrigung 0.389°.
0.3040 » » : 20.832 » » : Erniedrigung 0.400°.
Mol.-Gew. $C_{10}H_{13}NO_2$. Ber. 179.14. Gef. 145—147.

II. Yohimbin in Eisessig.

0.2130 g Sbst.: 20.832 g Eisessig: Erniedrigung 0.113°.
0.5092 » » : 20.832 » » : Erniedrigung 0.261°.
Mol.-Gew. $C_{22}H_{28}N_2O_3$. Ber. 368.3. Gef. 366—376.

Bei jeder Bestimmung wurden vor und nach Zufügung der Substanz mehrere Ablesungen am Beckmann'schen Thermometer mit willkürlicher

Scala vorgenommen und das Mittel dieser Ablesungen, die untereinander nur geringe Schwankungen zeigten, in Rechnung gestellt.

Der sorgfältig gereinigte Eisessig (spec. Gew. 1.0416) wurde bei constanter Temperatur gehalten und jedesmal zu 20 ccm möglichst genau abgemessen.

Berlin. Chemische Abtheilung des Pharmakologischen Instituts.

---

502. Friedrich Auerbach: Zur Kenntniss des Formaldehyds und der Formiatbildung.

(Eingegangen am 1. August 1905.)

Unter dem gleichen Titel veröffentlichten Hans und Astrid Euler in Heft 11 dieser Berichte[1]) eine interessante Abhandlung, in welcher sie unter anderem nachweisen, dass Formaldehyd eine schwache Säure ist. Sie folgern dies aus Bestimmungen des Gefrierpunktes, der elektrischen Leitfähigkeit und des Verseifungsvermögens an gemischten Lösungen von Formaldehyd und Natriumhydroxyd. Leider haben die Verfasser keine reinen Formaldehydlösungen benutzt, sondern solche, die aus käuflichen 40-proc. Lösungen durch Neutralisation und Destillation gewonnen waren. Sie übersahen dabei wohl den starken Methylalkohol-Gehalt dieser käuflichen Präparate (8—20 pCt.), der bei dem angewandten Reinigungsverfahren — vorausgesetzt, dass nicht eine langwierige Fractionirung vorgenommen wird — nicht entfernt, sondern unter Umständen sogar noch angereichert wird. Die Herstellung methylalkoholfreier Formaldehydlösungen ist mehrfach beschrieben worden (vergl. u. a. meine »Studien über Formaldehyd. I. Mittheilung. Formaldehyd in wässriger Lösung.« [2])

Ferner haben die Verfasser in der irrigen Annahme, dass keine der bekannten Analysenmethoden für Formaldehyd ganz zuverlässige Resultate giebt, auf eine Analyse ihrer Lösungen verzichtet und den Formaldehydgehalt aus dem Gefrierpunkt berechnet. Ganz abgesehen von der auch bei 7-proc. Lösungen schon merklichen Polymerisation des Formaldehyds, muss dieses Verfahren durch Vernachlässigung des Methylalkoholgehalts zu falschen Resultaten führen. In der That besitzen wir aber mehrere Methoden zur Analyse von Formaldehydlösungen von völlig ausreichender Genauigkeit[3]).

---

[1]) Diese Berichte **38**, 2551 [1905].

[2]) Arb. a. d. Kais. Gesundheitsamte **22**, 584 [1905]; separat bei Julius Springer, Berlin 1905.

[3]) Vergl. besonders W. Fresenius und L. Grünhut, Zeitschr. für analyt. Chem. **44**, 13 [1905], sowie Auerbach, loc. cit., 588—593.

Indessen beeinflussen die genannten Fehlerquellen nur die quantitativen Ergebnisse der Euler'schen Untersuchungen; qualitativ wurden ihre Resultate bei einigen Handversuchen an reinen Formaldehydlösungen bestätigt.

a) Gefrierpunkte:

Mischung gleicher Raumtheile $1.02\text{-}n.\,CH_2O + H_2O$ $\Delta_1 = 0.969^0$,

» » » $n.\,NaOH + H_2O$ $\Delta_2 = 1.801^0$,

$\Delta_1 + \Delta_2 = 2.770^0$,

» » » $1.02\text{-}n.\,CH_2O + n.\,NaOH$ $\Delta_3 = 2.102^0$,

$\Delta_1 + \Delta_2 - \Delta_3 = 0.668^0$,

entsprechend dem Verschwinden von $\frac{0.668}{1.85} = 0.361$ Mol pro 1000 g H_2O. (Bei den Euler'schen Versuchen waren unter scheinbar gleichen Umständen nur $\frac{0.43}{1.85} = 0.23$ Mol verschwunden, weil in der That die Formaldehydlösung nicht den angegebenen Gehalt hatte.)

b) Leitfähigkeit bei 25°:

Mischung gleicher Raumtheile $n.\,NaOH + H_2O$ $\varkappa_{25} = 0.0958$,

» » » $n.\,NaOH + 1.02\text{-}n.\,CH_2O$ $\varkappa_{25} = 0.0589$.

(Die Euler'schen Versuche sind hiermit nicht direct vergleichbar, weil sie bei 0° angestellt wurden.)

Es bestätigt sich also, dass beim Zusammenbringen von Formaldehyd und Natronlauge Hydroxylionen verschwinden. Herr und Frau Euler werfen nun die Frage auf, ob es sich dabei um eine Addition (nach Art der Addition von Natriumbisulfit an Formaldehyd) oder aber um eine Neutralisation handelt, und entscheiden sich für die letztere Annahme. Meiner Ansicht nach besteht aber zwischen beiden Auffassungen gar kein Gegensatz; sie sind beide richtig, je nachdem man vom wasserfreien oder vom hydratisirten Antheil des Formaldehyds in der Lösung ausgeht. Gerade so wie man formulirt:

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>C:O + H(SO_3)' = \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix}(SO_3)'\\OH\end{matrix}\ ^{1)},$$

kann man auch schreiben:

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>C:O + HO' = \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix}O'\\OH\end{matrix}$$

und somit das complexe Ion durch Addition des Neutraltheils CH_2O an das Einzel-Ion HO' entstanden denken, oder aber, entsprechend einer Neutralisation:

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + HO' = \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix}O'\\OH\end{matrix} + H_2O.$$

---

[1]) Wobei die strittige Frage nach der Art der Bindung der (SO_3)-Gruppe an das *C*-Atom ganz unberührt bleibt.

Auch bei der Neutralisation der Kohlensäure sind beide Auffassungen gleich richtig:

$$O:C:O + HO' = O:C\langle^{O'}_{OH}$$

oder:
$$O:C\langle^{O|H}_{OH} + HO' = O:C\langle^{O'}_{OH} + H_2O.$$

In dem oben angeführten Gefrierpunktsversuche ergab sich die Zahl der verschwundenen Mole, also auch der complexen Ionen zu 0.361 pro 1000 g Wasser. Die Gesammtzahl der Formaldehyd-Mole (freie + complexe) muss $= \frac{\Delta_1}{1.85} = 0.523$ sein, daher die freien CH_2O-Mole $= 0.523 - 0.361 = 0.162$. Die Gesammtzahl der Anionen ist (unter der etwas fehlerhaften Annahme, dass die Dissociation des Natriumhydroxyds vollständig ist und durch das Wegfangen eines Theils der HO'-Ionen nicht mehr beeinflusst wird) $= \frac{\Delta_2}{1.85} = 0.487$, daher die der freien Hydroxylionen $= 0.487 - 0.361 = 0.126$. Somit berechnet sich die Complexbildungsconstante

$$\frac{[H_2C(OH)O']}{[H_2CO].[HO']} = \frac{0.361}{0.162 \,.\, 0.126} = 17.7$$

und daraus durch Multiplication mit der Wasserconstante (bei $0^0 = 0.12 \,.\, 10^{-14}$)

$$\frac{[H_2C(OH)O'].[H^\cdot]}{[H_2CO]} = 2.1 \,.\, 10^{-14}$$

als Dissociationsconstante des Formaldehyds. Natürlich soll diese, auf einem einzigen Versuche beruhende Rechnung nur eine Schätzung der Grössenordnung der Constanten geben. Es wäre von grossem Interesse, wenn Herr und Frau Euler zur genaueren Ermittelung der Werthe ihre Versuche an reinen Formaldehydlösungen von bekanntem Gehalte wiederholen wollten. (Dass auch bei Anwendung der Methode der Verseifungsgeschwindigkeit die Gegenwart von Methylalkohol ausgeschlossen werden muss, versteht sich von selbst.) Vermuthlich werden dann die Anomalien, die sich bei Berechnung der Dissociations- bezw. Hydrolysen-Constanten zeigten, verschwinden und die Annahme einer merklich zweibasischen, sauren Natur des Formaldehyds überflüssig werden. Durch Combination mit Leitfähigkeitsmessungen müsste sich dann auch die Wanderungsgeschwindigkeit des complexen Methylenglykolid-Ions berechnen lassen.

Von Interesse ist ein Vergleich der sauren Natur der vier Oxydationsstufen des Methans:

Methylalkohol	$^{H}_{H}>C<^{O\mid H}_{H}$	Dissoc.-Const. sehr klein,	
Formaldehyd (Methylenglykol)	$^{H}_{H}>C<^{O\mid H}_{OH}$	» v. d. Grössenordnung	10^{-14},
Ameisensäure	$H\diagdown C(\colon O)\diagup O\mid H$	» » » »	10^{-3},
Kohlensäure	$O:C<^{O\mid H}_{OH}$	» » » »	10^{-7}.

Die Kohlensäure fällt also aus der Reihe heraus. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die verglichenen Werthe nur scheinbare Dissociationsconstanten sind, die noch die Hydratationsconstanten enthalten, z. B. für Kohlensäure: $\frac{[H^{\cdot}].[HCO_3']}{[CO_2]+[H_2CO_3]}$.

Unter der nicht unwahrscheinlichen Annahme, dass nur ein kleiner Theil des Kohlendioxyds in der Lösung hydratisirt ist, könnte also die wahre Kohlensäure, H_2CO_3, eine sehr starke Säure sein, wie dies auch unseren Vorstellungen vom »negativirenden Einfluss« der Sauerstoff-Atome entsprechen würde.

Schliesslich muss noch ein Irrthum in einer Anmerkung der Euler'schen Arbeit berichtigt werden. Die Verfasser glauben, dass »über den Zerfall der Verbindung zwischen Formaldehyd und saurem Natriumsulfit oder ähnlicher Molekularcomplexe noch nichts bekannt« sei; sie übersahen die ausführliche Arbeit von W. Kerp »Zur Kenntniss der gebundenen schwefligen Säuren«[1]). Nach diesen Untersuchungen beträgt in einer Normallösung von formaldehydschwefligsaurem Natrium der zerfallene Antheil nur 0.034 pCt. des gesammten Salzes und nicht 50 pCt. Das abweichende Euler'sche Ergebniss ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass auch frisch dargestelltes Natriumbisulfit rasch schweflige Säure abspaltet; das entstehende Dinatriumsulfit verbindet sich zwar auch mit Formaldehyd, aber ohne Veränderung der Molekelzahl, nach der Gleichung:

$$CH_2(OH)_2 + SO_3'' = CH_2(OH)SO_3' + OH'.$$

Berlin, 29. Juli 1905. Chemisches Laboratorium des Kaiserlichen Gesundheitsamtes.

[1]) Arb. a. d. Kais. Gesundheitsamte 21, 180—225 [1904]; Ref. Chem. Centralbl. 75, II, 57 [1904]; Zeitschr. für physikal. Chem. 50, 122 [1904]; Zeitschr. für Elektrochem. 10, 436 [1904].

503. Konrad Friedländer: Ueber γ-Stilbazol und m-Nitro-γ-Stilbazol.

[Aus dem landwirthsch.-technolog. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 9. August 1905.)

Zur Fortsetzung der im 1. Heft dieses Jahrgangs auf Seite 159 erschienenen Mittheilung über das »γ-Stilbazol« soll nunmehr über die Reductionen des γ-Stilbazols, sowie über m-Nitro-γ-stilbazol und seine Reductionen berichtet werden.

Dihydro-γ-stilbazol, $C_5H_4N.CH_2.CH_2.C_6H_5$.

3 g γ-Stilbazol wurden mit der ca. 5-fachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor 3 Stunden lang im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Das braunrothe Reactionsproduct wurde mit Kali versetzt, leicht auf dem Wasserbade zur Vertreibung des Phosphorwasserstoffs erwärmt und die abgeschiedene, freie Base abgesaugt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet das Dihydrostilbazol weisse Nädelchen vom Schmp. 65°.

0.1120 g Sbst.: 0.3491 g CO_2, 0.0631 g H_2O.

$C_{13}H_{13}N$. Ber. C 85.16, H 7.17.

Gef. » 85.01, » 7.30.

Salze des Dihydro-γ-stilbazols.

Das salzsaure Salz wurde in bekannter Weise aus Alkohol mit Aether abgeschieden und bildet dann weisse Flocken, die (unscharf) bei 180° schmelzen.

0.1838 g Sbst.: 0.4780 g CO_2, 0.1090 g H_2O.

$C_{13}H_{13}N, HCl$. Ber. C 71.03, H 6.44.

Gef. » 70.93, » 6.63.

Das jodwasserstoffsaure Salz schied sich nach längerem Stehen in Form braunrother, glänzender Blättchen ab, die aus Wasser umkrystallisirt wurden. Das Salz zersetzt sich um 150°, ohne zu schmelzen.

0.1345 g Sbst.: 0.1028 g AgJ.

$C_{13}H_{13}N, HJ$. Ber. J 40.78. Gef. J 41.30.

Das Golddoppelsalz bildet gelbe, bei 166° schmelzende Blättchen.

0.1265 g Sbst.: 0.0475 g Au.

$C_{13}H_{13}N, HAuCl_4$. Ber. Au 37.69. Gef. Au 37.55.

Das Platindoppelsalz bildet braune Blättchen, die bei 214° langsam zu schmelzen beginnen.

0.1042 g Sbst.: 0.0259 g Pt.

$(C_{13}H_{13}N)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 25.11. Gef. Pt 24.85.

γ-Stilbazolin, $C_5H_{10}N.CH_2.CH_2.C_6H_5$.

γ-Stilbazol wurde mit der 4—5-fachen Gewichtsmenge Natrium und absolutem Alkohol in bekannter Weise reducirt, nach der Re-

duction das Alkoholat mit Wasser zersetzt, der Alkohol abdestillirt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach Verdunstung des Aethers wurde der Rückstand im Vacuum destillirt, wobei das γ-Stilbazolin bei 80 mm Druck zwischen 200° und 210° als helles, unangenehm riechendes Oel überging. Die Analyse zeigte stets einen unerklärlichen Mindergehalt an Wasserstoff.

0.1048 g Sbst.: 0.3159 g CO_2, 0.0879 g H_2O. — 0.1770 g Sbst.: 11.6 ccm N (19°, 760 mm).

$C_{13}H_{19}N$. Ber. C 82.44, H 10.14, N 7.42.
Gef. » 82.21, » 9.38, » 7.56.

Salze des γ-Stilbazolins.

Das salzsaure Salz konnte fest nicht erhalten werden.

Das Golddoppelsalz fällt aus alkoholischer Lösung in goldrothen Blättchen aus, die bei 204° schmelzen, nachdem schon vorher Zersetzung eingetreten ist.

0.1253 g Sbst.: 0.0468 g Au.

$C_{13}H_{19}N, HAuCl_4$. Ber. Au 37.26. Gef. Au 37.35.

Das Platindoppelsalz bildet gut charakterisirte, (unscharf) bei 210° schmelzende, braune Blättchen.

0.0793 g Sbst.: 0.0197 g Pt.

$(C_{13}H_{19}N)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 24.72. Gef. Pt 24.84.

m-Nitro-γ-Stilbazol, $C_5H_4N.CH:CH.C_6H_4.NO_2$.

Molekulare Mengen *m*-Nitrobenzaldehyd und γ-Picolin wurden im Bombenrohr 8 Stunden lang auf 180° bis höchstens 200° erhitzt, das feste, dunkel gefärbte Reactionsproduct in viel heisser, verdünnter Salzsäure gelöst und mit Wasserdampf von dem überschüssigen Aldehyd befreit. Die meist noch dunkel gefärbte, salzsaure Lösung wurde mit Kali versetzt, das überschüssige Picolin mit Wasserdämpfen übergetrieben und der braune, flockige Niederschlag des *m*-Nitro-γ-stilbazols abgesaugt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet die Base braune Nadeln vom Schmp. 138°.

0.1050 g Sbst.: 0.2663 g CO_2, 0.0402 g H_2O.

$C_{13}H_{10}N_2O_2$. Ber. C 68.97, H 4.46.
Gef. » 69.17, » 4.28.

Salze des *m*-Nitro-γ-stilbazols.

Das salzsaure Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich und fällt als Gallerte aus, die nicht zum Krystallisiren zu bringen ist. Zur Analyse wurde aus Alkohol mit Aether ausgefällte Substanz benutzt, die ein weisses, bei 221—222° schmelzendes Pulver bildet.

0.1730 g Sbst: 0.0942 g AgCl.

$C_{13}H_{10}N_2O_2, HCl$. Ber. Cl 13.5. Gef. Cl 13.46.

Das Pikrat bildet gelbgrüne Krystalle, erwies sich aber als für die nähere Untersuchung zu explosiv.

Das Platindoppelsalz bildet hochschmelzende, rothgelbe Blättchen und ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich.

0.1484 g Sbst.: 0.0394 g Pt.

$(C_{13}H_{10}N_2O_2)H_2PtCl_6$. Ber. Pt 22.6. Gef. Pt 22.5.

Das Golddoppelsalz ist noch schwerer löslich und bildet ein rothes Pulver von hohem Schmelzpunkt.

Das Dibromid fällt in rothgelben Flocken aus, wenn man zu der in Chloroform gelösten Base gleichfalls in Chloroform gelöstes Brom giebt; aus Alkohol oder Aether krystallisirt es in gelben Blättchen, die bei 190° schmelzen.

0.1202 g Sbst.: 0.1165 g AgBr.

$C_{13}H_{10}N_2O_2Br_2$. Ber. Br 41.42. Gef. Br 41.25.

Reductionen des *m*-Nitro-γ-stilbazols,

$C_5H_4N.CH:CH.C_6H_4.N:N.C_6H_4.CH:CH.C_5H_4N$.

Azo-γ-stilbazol.

3 g *m*-Nitro-γ-stilbazol wurden 3 Stunden lang mit einer stark alkalischen Lösung von Zinnchlorür auf dem Wasserbade erwärmt, darauf mit Salzsäure versetzt und mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit. Beim Zusatz von Kali schied sich das Azostilbazol in rothgelben Flocken ab, die zur Oxydation etwa gebildeten Hydrazostilbazols einige Zeit mit salpetriger Säure behandelt wurden; das nunmehr noch etwas dunkler gewordene Rohproduct wurde aus Benzol umkrystallisirt und bildete dann kleine, rothe Krystalle vom Schmp. 220–221°.

0.1154 g Sbst.: 0.3386 g CO_2, 0.0527 g H_2O.

$C_{26}H_{20}N_4$. Ber. C 80.34, H 5.20.

Gef. » 80.01, » 5.02.

1-Amido-4-oxy-γ-stilbazol,

$$C_5H_4N.CH:CH.C_6H_3<\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}.$$

Analog wie Gattermann[1]) Nitrobenzol durch elektrische Reduction in *p*-Amidophenol übergeführt hatte, musste Nitrostilbazol in Amidooxystilbazol übergehen. 5 g *m*-Nitro-γ-stilbazol wurden in reiner, concentrirter Schwefelsäure gelöst und 18 Stunden lang der Einwirkung eines Stromes von 2½—3 Amp. und 4 Volt unterworfen. Der Inhalt der Thonzelle wurde hierauf über Glaswolle abfiltrirt, durch Spülen mit Wasser von der Schwefelsäure befreit und nun 2 Stunden mit mässig starker Kalilauge im Wasserbade digerirt, wodurch das

[1]) Gattermann, diese Berichte 26, 1846 [1893].

entstandene Phenol in Lösung ging und von dem unverändert gebliebenen Stilbazol getrennt werden konnte. Aus der Lösung schied sich beim Zusatz von wässriger Weinsäure das 1-Amido-4-oxy-γ-stilbazol in gelben Körnchen ab, die, aus Aceton umkrystallisirt, kleine, glasglänzende Krystalle vom Schmp. 123° bildeten.

0.1028 g Sbst.: 0.2780 g CO_2, 0.0516 g H_2O.

$C_{13}H_{12}N_2O$. Ber. C 73.51, H 5.71.

Gef. » 73.75, » 5.65.

m-Amido-dihydro-γ-stilbazol, $C_5H_4N.CH_2.CH_2.C_6H_4.NH_2$.

5 g *m*-Nitro-γ-stilbazol wurden mit 25 g rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor 3 Stunden lang im Bombenrohr auf 135—150° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde mit Kali versetzt, der Phosphorwasserstoff durch Erwärmen vertrieben und das schneeweisse Reactionsproduct abgesaugt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet es fast farblose Nadeln vom Schmp. 127—129°.

0.1336 g Sbst.: 0.3886 g CO_2, 0.0884 g H_2O.

$C_{13}H_{14}N_2$. Ber. C 78.70, H 7.13.

Gef. » 78.96, » 7.40.

Denselben Körper kann man auch einfacher durch Reduction von *m*-Nitro-γ-stilbazol mit Zinn und Salzsäure erhalten. Sämmtliche Salze fielen ölig aus und wurden nicht analysirt.

m-Amido-γ-stilbazolin.

Diesen Körper gelang es nicht rein herzustellen, weil seine halbölige, halbfeste Consistenz weder eine Destillation im Vacuum, noch ein Umkrystallisiren ermöglichte.

---

504. Konrad Friedländer: Ueber die Einwirkung von *ms*-Methyl-acridin auf Benzaldehyd und *m*-Nitro-benzaldehyd.

[Aus dem landw.-technol. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 9. August 1905.)

Acridyl-phenyl-äthanol, $C_{13}H_8N.CH_2.CH(OH).C_6H_5$.

Molekulare Mengen des nach Angaben von Beilstein hergestellten *ms*-Methylacridins (Schmp. 114°) und Benzaldehyd wurden 24 Stdn. im Wasserbombenofen erhitzt, Aldehyd und Acridin in bekannter Weise mit Wasserdampf entfernt und das röthliche Reactionsproduct abgesaugt. Der stark verschmierte Niederschlag wurde zunächst in Al-

kohol gelöst und mit Knochenkohle gekocht, dann auskrystallisiren gelassen und auf einen Thonteller gepresst. Nach einiger Zeit liess sich von dem Thonteller eine ziemliche Menge gelber Nädelchen entfernen, die, nach nochmaligem Umkrystallisiren, bei 196—198° schmolzen. Sie addirten kein Brom und erwiesen sich bei der Analyse als Acridyl-phenyl-äthanol.

0.1026 g Sbst.: 0.3184 g CO_2, 0.0520 g H_2O.

$C_{21}H_{17}NO$. Ber. C 84.22, H 5.74.

Gef. » 84.62, » 5.67.

Der Versuch, auch Cinnamenylacridin durch Erhitzen im Bombenrohr auf 125—130° herzustellen, scheiterte, da sich aus der schwarzen Harzmasse, die den Inhalt des Rohres darstellte, kein Reactionsproduct gewinnen liess.

Salze des Acridyl-phenyl-äthanols.

Das Platindoppelsalz bildet ein gelbrothes Pulver von hohem Schmelzpunkt.

0.1600 g Sbst.: 0.0300 g Pt.

$(C_{21}H_{17}NO)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 19.35. Gef. Pt 19.75.

Das Quecksilberdoppelsalz bildet ein gelbes, schwer lösliches Pulver vom Schmp. 212—215°.

0.1452 g Sbst.: 0.0354 g HgS.

$(C_{21}H_{17}NO)_2H_2HgCl_4$. Ber. Hg 21.30. Gef. Hg 21.01.

m-Nitro-cinnamenyl-acridin,
$C_{13}H_8N.CH:CH.C_6H_4.NO_2$.

Molekulare Mengen *ms*-Methylacridin und *m*-Nitrobenzaldehyd wurden 24 Stdn. im Wasserbombenofen erhitzt, der Inhalt des Rohres herausgestossen und zunächst mit Wasser zu einem feinen Brei zerrieben. Zur Entfernung des Acridins wurde dieser Brei mit kalter verdünnter Salzsäure gut durchgerührt und abfiltrirt. Das salzsaure Nitrocinnamenylacridin ist ausserordentlich schwer löslich und bleibt zusammen mit freier Base beim Absaugen zurück. Der Niederschlag wurde nun mit grossen Quantitäten salzsauren kochenden Wassers behandelt, wodurch er allmählich in Lösung ging, und nun aus der noch heissen Lösung mit Carbonat die Base gefällt. Ich erhielt die Base so fast rein in schwefelgelben Flocken, die, aus Alkohol umkrystallisirt, ein gelbes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 206—208° bildeten. Der Geruch der Base ist eigenthümlich aromatisch und mit der Zeit für die Schleimhäute unangenehm.

0.1657 g Sbst.: 0.4713 g CO_2, 0.0687 g H_2O.

$C_{21}H_{14}N_2O_2$. Ber. C 77.25, H 4.33.

Gef. » 77.57, » 4.64.

Salze des *m*-Nitro-cinnamenyl-acridins.

Das salzsaure Salz scheidet sich beim Eindampfen verdünnter salzsaurer Lösungen der Base als gelber Körper ab, der beim Trocknen eine grünliche Farbe annimmt.

0.1457 g Sbst.: 0.0589 g AgCl.

$C_{21}H_{14}N_2O_2, HCl$. Ber. Cl 9.97. Gef. Cl 10.0.

Das schwefelsaure Salz scheidet sich beim Abkühlen schwefelsaurer Lösungen in gelbrothen Flocken ab, die beim längeren Stehen körnig werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 205°.

0.1131 g Sbst.: 0.0339 g $BaSO_4$.

$(C_{21}H_{14}N_2O_2)_2H_2SO_4$. Ber. S 4.27. Gef. S 4.16.

Das Golddoppelsalz bildet ein gelbes Pulver von hohem Schmelzpunkt.

0.1243 g Sbst.: 0.0372 g Au.

$C_{21}H_{14}N_2O_2, HAuCl_4$. Ber. Au 29.60. Gef. Au 29.93.

Das Dibromid wird aus Chloroformlösung in Form rother Flocken erhalten, die, aus Benzol oder Alkohol umkrystallisirt, ein rosenrothes, krystallinisches Pulver bilden, das sich bei 200° verfärbt, aber bei 300° noch nicht geschmolzen ist.

0.1556 g Sbst.: 0.2978 g CO_2, 0.0434 g H_2O.

$C_{21}H_{14}N_2O_2Br_2$. Ber. C 51.84, H 2.91.

Gef. » 52.30, » 3.12.

---

505. J. Thiele und W. Peter: Ueber aliphatische Jodidchloride und Jodosochloride.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 10. August 1905.)

Die einfachen aliphatischen Jodide werden von Chlor sehr leicht zersetzt, sodass Jodidchloride der Fettreihe bisher nicht dargestellt worden sind. Es erschien uns nun möglich, sie zu erhalten, wenn das Jod dadurch, dass es an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom steht, fester gebunden und des Austausches weniger fähig wäre, wobei allerdings die Additionsfähigkeit der Doppelbindung gegen Chlor durch geeignete benachbarte Radicale ebenfalls heruntergesetzt sein müsste.

Die zunächst versuchte Jod-fumarsäure aus Jodwasserstoff und Acetylendicarbonsäure[1]) ergab in Kältemischung kein Jodidchlorid, es scheint unter diesen Bedingungen vielmehr Addition von Chlor an die Doppelbindung einzutreten, der dann Verdrängung des Jods folgt.

[1]) Bandrowski, diese Berichte 15, 2697 [1882].

Nachdem wir dagegen die noch unbekannte Chlor-jod-fumarsäure dargestellt hatten, gelang es leicht, diese in ein Jodosochlorid[1]),

$$\begin{array}{l} Cl.C.CO \\ \;\;\| \quad >O \\ COOH.C.J.Cl \end{array}$$

umzuwandeln, welches unter Kohlensäureverlust sehr leicht in

Chloracrylsäure-jodosochlorid, $\begin{array}{l} Cl.C.CO \\ \;\;\| \quad >O \\ HC.J.Cl \end{array}$

übergeht. Durch Reduction entsteht daraus Chlor-jod-acrylsäure, $CHJ:CCl.COOH$.

Durch heisses Wasser entsteht aus dem Chlorfumarsäure-jodosochlorid direct Jodoso-chloracrylsäure, $\begin{array}{l} Cl.C.CO \\ \;\;\| \quad >O \\ HC.J.OH \end{array}$, welche ähnlich wie die Jodosobenzoësäure[2]) ein Acetat liefert.

Jodidchloride von einfachen Alkyljodiden, z. B. das Methyljodidchlorid, $CH_3.JCl_2$, lassen sich aber ebenfalls überraschend leicht erhalten, wenn man in Kohlensäure-Aether oder in flüssiger Luft arbeitet. Sie zersetzen sich alle schon weit unter 0°, theilweise schon unter —100°, doch konnte das Methyljodidchlorid zur Analyse gebracht werden.

Die Bildung von Jodidchloriden ist also durchaus keine Eigenthümlichkeit der aromatischen Reihe, wie mehrfach angenommen wurde.

Chlor-jod-fumarsäure.

Diese Säure entsteht durch mehrtägiges Kochen von Acetylendicarbonsäure mit Chlorjod in ätherischer Lösung. Sie bildet gelbliche Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind und bei 226—227° unter Zersetzung schmelzen, nachdem sie sich bei 180° bräunten und bei 200° sinterten.

0.1695 g Sbst.: 0.2332 g AgCl + AgJ.

$C_4H_2O_4ClJ$. Ber. J + Cl 58.74. Gef. J + Cl 59.05.

Chlorfumarsäure-jodosochlorid.

5 g Chlorjodfumarsäure, in 7.5 ccm Wasser gelöst, werden unter Eiskühlung mit Chlorgas behandelt. Der flockige gelbe Niederschlag des Jodosochlorids wird abfiltrirt und über Natronkalk getrocknet

---

[1]) Es wäre auch die Formel $\begin{array}{l} CO_2H.ClC:C.CO \\ \qquad\quad \backslash \;\; >O \\ \qquad\quad J.Cl \end{array}$ denkbar, doch ist die Annahme eines fünfgliedrigen Ringes wahrscheinlicher.

[2]) V. Meyer und Wachter, diese Berichte 32, 2634 [1899].

(4.5 g). Gelblichweisses krystallinisches Pulver, welches bei 116° sintert und bei 119—120° unter stürmischer Zersetzung schmilzt.

0.1968 g Sbst.: 0.1109 g CO_2, 0.0124 g H_2O. — 0.2539 g Sbst.: 0.4235 g AgJ + 2 AgCl.

$C_4HO_4Cl_2J$. Ber. C 15.45, H 0.33, J + 2Cl 63.64.
Gef. » 15.37, » 0.71, » 63.24.

Die Säure macht aus Jodkalium sofort Jod frei.

0.2000 g Sbst. verbrauchten 12.4 ccm $^1/_{10}$-*n*. Thiosulfat. Ber. 12.86 ccm.

Schweflige Säure reducirt zu Chlorjodfumarsäure. Im Licht wird das Jodosochlorid oberflächlich ziegelroth, ohne wesentliche Gewichtsveränderung.

Chloracrylsäure-jodosochlorid.

2 g Chlorfumarsäurejodosochlorid werden mit 10 ccm eiskaltem Alkohol übergossen, wobei unter Kohlensäureentwickelung zunächst Lösung und dann Abscheidung des neuen Jodosochlorids eintritt. Durch Lösen in Essigester und Fällung mit viel Ligroïn erhält man filzige Nädelchen, die am Licht sich roth färben und unter vorhergehendem Sintern bei 146—147° schmelzen. Aus Jodkalium macht auch dieses Jodosochlorid sofort Jod frei.

0.1000 g Sbst. verbrauchten 7.3 ccm $^1/_{10}$-*n*. Thiosulfat. Ber. 7.5 ccm.

0.1960 g Sbst.: 0.0987 g CO_2, 0.0110 g H_2O. — 0.1140 g Sbst.: 0.2220 g AgJ + 2 AgCl.

$C_3HO_2JCl_2$. Ber. C 13.50, H 0.38, J + 2Cl 74.13.
Gef. » 13.73, » 0.63, » 73.84.

α-Chlor-β-jod-acrylsäure.

3 g Chlorfumarsäurejodosochlorid werden bei Zimmertemperatur mit 15 ccm Alkohol übergossen. Das zuerst gebildete Chloracrylsäurejodosochlorid geht nach kurzer Zeit unter Selbsterhitzung in Lösung. Man verdunstet im Vacuum und krystallisirt den Rückstand aus Ligroïn um. Gelbliche Blättchen, welche unzersetzt bei 88—89°[1]) schmelzen und aus Jodkalium kein Jod mehr frei machen.

0.1162 g Sbst.: 0.1882 g AgJ + AgCl.

$C_3H_2O_2JCl$. Ber. J + Cl 69.86. Gef. J + Cl 69.51.

Jodoso-chloracrylsäure.

2 g Chlorfumarsäurejodosochlorid werden mit kochendem Wasser übergossen. Es tritt unter starker Kohlensäureentwickelung vorübergehend Lösung und nach kurzer Zeit Abscheidung glänzender Blätt-

[1]) Danach dürfte die Säure mit der von Stolz (diese Berichte 19, 538 [1886]) dargestellten Chlorjodacrylsäure, Schmp. 72°, nicht identisch sein.

chen ein. Man erwärmt noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, kühlt ab und krystallisirt aus heissem Wasser um. Glänzende, farblose Prismen, welche bei 150° gelblich werden, bei 173° erweichen und bei 183° sich zersetzen.

0.1000 g Sbst. verbrauchten 7.9 ccm $^1/_{10}$-*n*. Thiosulfat. Berechnet für $C_3H_2ClJO_3$: 8.05 ccm.

0.2507 g Sbst.: 0.1303 g CO_2, 0.0249 g H_2O. — 0.1723 g Sbst.: 0.2612 g AgCl + AgJ.

$C_3H_2O_3ClJ$.	Ber. C 14.5,	H 0.81,	Cl + J	65.36.
	Gef. » 14.2,	» 1.13,	»	65.06.

Schweflige Säure reducirt zu Chlorjodacrylsäure.

Acetylderivat. 1 g Chlorfumarsäurejodosochlorid wird mit 3 g Eisessig auf dem Wasserbade erhitzt, bis eben unter Kohlensäureentwickelung Lösung eingetreten ist. Dann bringt man sofort über Natronkalk in das Vacuum, wobei die Masse bald durch Ausscheidung gelber Nadeln erstarrt. Durch Absaugen auf Thon über Natronkalk bleiben gelbe, glänzende Nädelchen vom Schmp. 138—139° (bei 131° Sintern).

0.1000 g Sbst. verbrauchten 7.05 ccm $^1/_{10}$-*n*. Thiosulfat. Berechnet für $C_5H_4O_4ClJ$: 6.89 ccm.

Mit wenig Wasser geht das Acetat schon in der Kälte unter Entfärbung allmählich in Jodosochloracrylsäure über.

Erhitzt man das Chlorfumarsäurejodosochlorid mit dem Eisessig etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade, so entsteht Chlorjodacrylsäure.

Methyl-jodidchlorid, $CH_3.JCl_2$.

0.75 g Chlor in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff werden mit 10 ccm Petroläther vermischt, in Kohlensäure-Aether abgekühlt und mit 1.5 g Jodmethyl in 10 ccm ebenfalls gekühltem Petroläther versetzt, wobei massenhaft Methyljodidchlorid als schwerer, schwach gelblicher Niederschlag ausfällt. In geeignetem Apparat lässt es sich unter Kohlensäure-Aether-Kühlung absaugen und mit gekühltem Petroläther auswaschen. Auf einem gekühlten Thonteller möglichst getrocknet, zersetzt es sich in der Schmelzpunktscapillare etwa bei —28°. In Wasser gebracht, zerfällt es sofort in gasförmig weggehendes Chlormethyl und Chlorjod, welches sich mit dem Wasser umsetzt.

Zur Identificirung des Chlormethyls wurde das Jodidchlorid in ein gekühltes Gefäss gebracht und nach Fortnahme des Kühlmittels der Zersetzung überlassen. Es hinterblieb Chlorjod, das Chlormethyl wurde durch Kühlung verdichtet und durch den Sdp. (—23°) identificirt.

Bringt man das Jodidchlorid in ein auf etwa —60° gekühltes Gemisch von Jodwasserstoffsäure mit starker Salzsäure, so tritt sofort

Jodabscheidung ein. Nach Beendigung derselben verdünnt man stark mit Wasser, entfärbt mit Schwefligsäure und destillirt. Im Destillat ist Jodmethyl nachweisbar.

Zersetzt man das Jodidchlorid bei Zimmertemperatur mit dem Säuregemisch, so entweicht Chormethyl.

Zwecks Analyse wurde sorgfältig gewaschenes und auf Thon getrocknetes Präparat in ein gekühltes Röhrchen gebracht und mit Silbernitrat und Salpetersäure in einem vorgekühlten Rohr unter Kühlung eingeschmolzen. Das durch Erhitzen im Schiessofen erhaltene Gemenge von Chlorsilber und Jodsilber wurde im Chlorstrom in Chlorsilber übergeführt.

I. 1.4324 g Halogensilber im Chlorstrom 0.2518 g Verlust.

II. 0.7548 » » » » 0.1323 » »

Entspricht bei I: 0.3495 g Jod + 0.1942 g Chlor, d. h. 126.85 g Jod: 70.51 g Chlor.

Entspricht bei II: 0.1836 g Jod + 0.1026 g Chlor, d. h. 126.85 g Jod: 70.89 g Chlor.

Ber. für CH_3JCl_2: 126.85 g Jod : 70.90 g Chlor.

Andere Alkyljodidchloride.

Jodäthyl giebt ebenfalls ein Jodidchlorid, doch ist dieses leichter in Petroläther löslich und zerfällt in noch niederer Temperatur unter Bildung von Chlorjod. Noch leichter löslich und zersetzlich sind *n*-Propyl- und *n*-Butyl-Jodidchlorid.

Secundäres Propyljodidchlorid muss in flüssiger Luft dargestellt werden, denn es zersetzt sich schon etwa bei -100^0. Tertiär-Butyljodid giebt auch weit unter -100^0 mit Chlor sofort Jodabscheidung.

Auch Allyljodid giebt ein zersetzliches Jodidchlorid.

Verhältnissmässig beständig ist das Jodidchlorid aus Methylenjodid. Es ist sogar einen Moment existenzfähig, wenn man Methylenjodid bei 0° mit Chlor in Tetrachlorkohlenstoff mischt.

Ausser den Jodidchloriden scheinen auch Jodidbromide zu existiren. Jodbenzol in Petroläther giebt mit Brom bei Zimmertemperatur eine ölige Fällung, die in Kohlensäure-Aether erstarrt. Jodmethyl in Petroläther, mit Brom in Petroläther unter guter Kühlung zusammengebracht, lässt ohne Jodabscheidung prachtvolle, orangegelbe Blätter auskrystallisiren, offenbar Methyl-jodidbromid, welches in höherer Temperatur sich zersetzt.

Wir gedenken, die Untersuchung fortzusetzen, auch mit Hinblick auf die Frage nach der Existenz von Jodidjodiden, $R.J{<}^{J}_{J}$.

506. C. Liebermann und G. Häse: Ueber die Gruppe des Pyrrolblaus.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 31. Juli 1905.)

Isatin giebt bekanntlich mittels seines Sauerstoffs zu zahlreichen Condensationen unter Wasseraustritt Anlass. Von den so entstandenen Verbindungen ist ein Theil farblos, wie die nach A. Baeyer und M. Lazarus[1]) aus Isatin mit Kohlenwasserstoffen:

$$\left(\text{z. B. Toluisatin, } C_6H_4\left\langle {C{<}{C_7H_7 \atop C_7H_7} \atop NH} \right\rangle CO\right)$$

mit Phenol, Anisol und selbst Dimethylanilin[1]) entstehenden, wobei die Condensation an dem dem Benzolkern benachbarten Kohlenstoffatom stattfindet. Hierhin gehört auch das von Schotten[2]) dargestellte farblose Dipiperidylisatin. Das aus Isatin und Indoxyl entstehende Indirubin[3]) ist dagegen roth. Endlich sind ausser dem Indigo selbst eine Anzahl indigblauer Condensationsproducte des Isatins bekannt; zunächst das durch Thiophen entstehende Indophenin, welches auf Anregung des Einen von uns kürzlich von Oster[4]) zu einer Indopheningruppe erweitert worden ist, ferner das von Victor Meyer[5]) entdeckte blaue Product aus Isatin und Pyrrol, bei welchem er bereits auf die Analogie zwischen Thiophen und Pyrrol hinweist, und endlich das »Isatinblau« von Schotten (l. c.), welches aus dem oben erwähnten farblosen Dipiperidylisatin bei gelindem Anwärmen mit Essigsäureanhydrid augenblicklich entsteht. Diese blauen Verbindungen ähneln alle in hohem Grade dem Indigo nicht nur in der Farbe, sondern auch in vielen anderen Eigenschaften, z. B. in der schweren oder unvollkommenen Löslichkeit. Ferner haben C. Liebermann und F. Mauthner[6]) für das Indophenin eine Sulfosäure kennen gelehrt, und eine ähnliche wird für das Pyrrolblau unten beschrieben, welche durchaus der Säure des Indigocarmins gleicht. Diese blauen Verbindungen sind schon dieser Beziehungen wegen von grossem Interesse; vor allem aber auch deshalb, weil ihre Aehnlichkeit mit dem Indigo zweifellos auf eine analoge Constitution hinweist, deren specielle Art kennen zu lernen um so wünschenswerther erscheint, als man dadurch einen allgemeinen Einblick in die Ursache der Farbwandelungen vom Roth des

---

1) Diese Berichte 18, 2640 [1885].
2) Diese Berichte 24, 1369 [1891].
3) Diese Berichte 14, 1745 [1881].
4) Diese Berichte 37, 3348 [1904].
5) Diese Berichte 16, 2974 [1883]; 17, 1034 [1884].
6) Diese Berichte 37, 2464 [1904].

Isatins in das Blau des Indigos zu erlangen hoffen darf. Im geraden Gegensatz zu dieser Wichtigkeit sind diese Verbindungen fast garnicht untersucht, offenbar weil man ihrer Reinheit oder Reindarstellbarkeit weniger traute als nöthig. Thatsächlich haben wir nach einigen Vorversuchen sowohl vom »Pyrrolblau« als vom »Isatinblau« Verbindungen erhalten, welche durchaus die Charaktere reiner Verbindungen an sich tragen.

Die blauen Farbstoffe aus Isatin und Pyrrol, die wir Pyrrolblau nennen, entstehen unter verschiedenen Bedingungen sehr leicht schon beim blossen Zusammenmischen der Lösungen beider Bestandtheile, wie schon Victor Meyer, sowie Ciamician und Silber[1]) fanden. Doch sind dies nicht immer reine Substanzen, sondern, wenn man nicht mit besonderer Vorsicht arbeitet, wohl meist Gemische. Wir haben Pyrrolblaue auf zwei verschiedene Weisen dargestellt.

Pyrrolblau A. Die folgende Vorschrift geht, wie die ursprüngliche Victor Meyer's von wässriger Isatinlösung aus. 10 g Isatin wurden in 5 L Wasser gelöst und 50 g concentrirte Schwefelsäure, in $^1/_2$ L Wasser gelöst, zugegeben. Man kühlt mit Eis auf etwa 5° ab, verdrängt die Luft mit Kohlendioxyd und trägt unter lebhaftem Umschwenken des Rundkolbens 5 g frisch destillirtes Pyrrol ein. Diese Vorsichtsmaassregeln sind nur nöthig, wenn man ein möglichst reines Product haben will; für direct zu analysirende Niederschläge ist ferner selbstverständlich die Isatinlösung vorher zu filtriren. In allen Fällen beginnt augenblicklich die Ausscheidung des schön blauen Niederschlags, die sich unter öfterem Umschwenken in einigen Stunden der Hauptsache nach vollendet. Man filtrirt unter möglichstem Luftausschluss ab, da der Niederschlag nicht ganz luftunempfindlich ist, was man daran erkennt, dass die Farbe des feuchten Niederschlages an der Luft etwas nach Schwarzblau hinübergeht. Man wäscht gut aus und saugt dann schnell auf Porzellan ab. Am nächsten Tage erhält man aus dem Filtrat eine zweite, nicht sehr bedeutende Nachfällung. Ein kleiner Rest von Isatin und Pyrrol bleibt stets unverbunden, wie man an der gelblichen Färbung des Filtrats und dem gleichzeitigen Geruch nach Pyrrol erkennt. Dennoch ist die Ausbeute ausgezeichnet; 10 g Isatin gaben ca. 13 g des trocknen Pulvers, woraus sich schon das gegenseitige Fällungsverhältniss von Isatin zu Pyrrol wie 1 Mol.: 1 Mol. ergiebt. Das trockne Pulver erhält man so von prächtig rein indigblauer Farbe. Diese Substanz löst sich zwar in Eisessig noch mässig gut auf, und der Eisessig lässt sich auch durch vorsichtiges Abdampfen verjagen (durch mehrfache Wiederholung dieses Verfahrens liessen sich sogar kleine, dunkle Nädelchen erhalten), ein grosser Theil

[1]) Diese Berichte 17, 142 [1884].

der Substanz verschmiert aber dabei, ohne dass man dadurch zu reineren Producten als ohne Umkrystallisiren gelangt. Andere Lösungsmittel verhalten sich noch schlechter. So färbt sich die anfangs blaue Pyridinlösung des Pyrrolblaus binnen kurzem schmutzig schwarzgrau. Die nicht umkrystallisirte, sorgfältig getrocknete Verbindung wurde daher analysirt. Die Substanzen dieser Gruppe sind sehr schwer verbrennlich. Die Analysen rühren von drei verschiedenen Darstellungen her.

0.1690 g Sbst.: 0.4333 g CO_2, 0.0710 g H_2O. — 0.1639 g Sbst.: 19.4 ccm N (23.5°, 757 mm). — 0.1980 g Sbst.: 0.5087 g CO_2, 0.0885 g H_2O. — 0.1837 g Sbst.: 22.4 ccm N (24°, 761 mm).

$C_{24}H_{18}N_4O_3$.	Ber.	C 70.18,	H 4.43,	N 13.68.
	Gef.	» 69.94, 70.07,	» 4.70, 4.90,	» 13.32, 13.69.

Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Zahlen sind ziemlich genau die auch von Ciamician und Silber, sowie von Victor Meyer und O. Stadler gefundenen, aus welchen die Ersteren schon die oben benutzte Formel berechneten. Sie haben indessen keine Stickstoffbestimmung ausgeführt, und V. Meyer konnte die von ihrer Formel geforderte Stickstoffzahl nicht bestätigen, sondern fand nur 11.75 pCt. N.

Das Pyrrolblau A entsteht also nach der Gleichung:

$$2\,C_8H_5NO_2 + 2\,C_4H_5N = H_2O + C_{24}H_{18}N_4O_3.$$

In concentrirter Schwefelsäure ist es nur langsam mit wenig reiner violetter Farbe löslich, beim Stehen wird diese Lösung missfarbig blauschwarz.

Acetyliren lässt sich der Farbstoff in der gewöhnlichen Weise nicht. Wir konnten dies nur so erreichen, dass wir ihn in seinem 15-fachen Gewicht wasserfreiem Pyridin lösten, sein 5-faches Gewicht Essigsäureanhydrid zugaben und auf dem Sandbade zum gelinden Sieden erhitzten. Nach kurzer Zeit setzte eine von der Ausscheidung eines Niederschlages und heftigem Stossen, das sich aber durch Zusatz einiger Stückchen Porzellanthon beruhigte, begleitete Reaction ein. Das Product ist eine in mikroskopischen Nädelchen krystallisirte, schön goldglänzende Substanz, welche sich durch Auswaschen mit Pyridin, Alkohol und Aether leicht reinigen lässt. Obwohl der Niederschlag reichlich erschien, ist doch seine Menge nur äusserst gering. Wir erhielten nie mehr als 6—12 pCt. des Ausgangsmaterials. Diese Gleichmässigkeit wie die Analyse der Verbindung liessen vermuthen, dass diese Acetylverbindung garnicht dem Pyrrolblau, sondern einem diesem in kleiner Menge beigemischten, nicht sehr abweichend zusammengesetzten blauen Farbstoff angehöre. Wir nennen daher diese Verbindung vorläufig Acetylpyrrolblau B.

Acetylpyrrolblau B, $C_{24}H_{16}(C_2H_3O)_2N_4O_2$.

In allen Lösungsmitteln fast unlöslich. Nur in heissem Pyridin und heissem Eisessig etwas reichlicher mit blauer Farbe löslich.

Substanzen aus vier verschiedenen Darstellungen ergaben:

0.1709 g Sbst: 0.4409 g CO_2, 0.0714 g H_2O. — 0.1792 g Sbst.: 0.4639 g CO_2, 0.0763 g H_2O. — 0.1702 g Sbst.: 17.3 ccm N (21°, 761 mm). — 0.1621 g Sbst.: 17.0 ccm N (24°, 760 mm).

$C_{28}H_{22}N_4O_4$.	Ber.	C 70.29,	H 4.60,	N 11.72.
	Gef.	» 70.37, 70.61,	» 4.68, 4.77,	» 11.61, 11.84.

Diese Verbindung löst sich leicht und glatt in kalter, concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll fuchsinrother Farbe. Diese geht sehr bald über Violett in reines Kornblumenblau über. Zur Vollendung der Reaction lässt man die Lösung zweckmässig 1—2 Tage gegen Feuchtigkeit geschützt stehen. Sowohl die ursprüngliche rothe, wie die veränderte blaue Lösung werden durch Wasser gefällt. Die Fällung aus der rothen Lösung bleibt auch in reinem Wasser unlöslich und ist noch die unveränderte Acetylverbindung. Die rothe Lösung ist daher lediglich die des Sulfats dieser Verbindung in Schwefelsäure. Die Fällung der blauen Lösung ist dagegen in reinem Wasser, zumal warmem, spielend mit prachtvoller Blaufärbung löslich und ist die:

Acetylpyrrolblau-B-disulfosäure, $C_{28}H_{20}(SO_3H)_2N_4O_4$.

Die Fällung der concentrirten, schwefelsauren Lösung mit Wasser lässt man zunächst zur vollkommenen Ausscheidung des Niederschlages einige Stunden stehen, filtrirt dann und wäscht anfangs mit 2-procentiger, später ½-procentiger Salzsäure aus, bis alle Schwefelsäure entfernt ist. Dann verdrängt man den grösten Theil der Salzsäure durch Wasser, bis das Filtrat sich stärker färbt. Man löst darauf den Filterinhalt in siedendem Wasser auf, filtrirt und dampft das Filtrat in Glasschalen zur Trockne.

Die zurückbleibende Substanz überzieht die Glaswand mit dem lebhaftesten Kupferglanz und springt in ebenso gefärbten Stücken ab. Wasser löst spielend mit kornblumenblauer Farbe. Die Lösung färbt Seide stahlblau.

Die Substanzen enthielten stets eine kleine Menge, 1.2 pCt., Asche (Kalk), die bei den Analysen in Anrechnung gebracht ist.

0.1583 g Sbst.: 0.2991 g CO_2, 0.0576 g H_2O. — 0.1446 g Sbst.: 0.1115 g $BaSO_4$.

$C_{28}H_{20}(SO_3H)_2N_4O_4$.	Ber.	C 52.66,	H 3.45,	S 10.06.
	Gef.	» 52.18,	» 4.12,	» 10.74.

Die Verbindung hat ein sehr grosses Tinctionsvermögen. Aus ihrer wässrigen Lösung, am besten nach Zusatz einer Spur Ammoniak, fällt Baryumchlorid das Baryumsalz, $C_{28}H_{20}(SO_3)_2BaN_2O_4$, in dunklen Flocken, die, bei 110° getrocknet, ergaben:

0.1212 g Sbst.: 0.0354 g $BaSO_4$.

$C_{28}H_{20}(SO_3)_2BaN_4O_4$. Ber. Ba 17.16. Gef. Ba 17.72.

Beim Erwärmen der ursprünglichen Lösung in concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade entsteht eine höher sulfurirte Säure, die leichter löslich und röther ist.

Pyrrolblau B, $C_{24}H_{18}N_4O_2$.

Man erhält diese Verbindung in reichlicher Menge dem Pyrrolblau A beigemischt, wenn man die Reaction des Pyrrols und Isatins in bestimmter Weise in Eisessig verlaufen lässt. Letzteres thaten schon Ciamician und Silber; der Weg, den sie befolgten, konnte ihnen aber kein reines Product liefern, das sie denn auch als »schwarzes«, beim Reiben metallglänzendes Pulver beschreiben. Am besten verfährt man folgendermaassen:

100 ccm einer 1-procentigen Eisessig-Isatin-Lösung, mit 40 ccm einer verdünnten, 15-procentigen Schwefelsäure versetzt, wurden in Eis auf 0° abgekühlt und, während der Kolben im Eiswasser verblieb, unter Umschwenken mit 0.75 g Pyrrol, in 10 ccm Eisessig gelöst, versetzt. Die Reaction vollzieht sich fast momentan. Nach 5 Minuten fügt man 10 ccm Eiswasser hinzu und filtrirt nun schnell auf ein glattes Filter ab. Ein Theil unreines Blau bleibt im Filtrat, aus dem man es durch successiven Zusatz kleiner Mengen Eiswassers noch während des Filtrirens ausscheiden kann. Auf schnelles Filtriren ist zu achten. Die auf dem Filter verbliebene Fällung wäscht man mit 70—60-procentiger Essigsäure, dann mit Alkohol und endlich mit Aether aus, verjagt diesen und kocht das trockne Pulver 3—4 Mal mit Pyridin[1]) aus. Das Pyridin löst noch ziemlich viel schwärzliche Verunreinigungen fort, während das Präparat immer metallglänzender wird. Schliesslich erhält man die Substanz hübsch kantharidenglänzend in einer Ausbeute von 20—25 pCt. des angewandten Isatins. Ihr Glanz, ihre weit geringere Löslichkeit und die viel schöner blaue Färbung ihrer Lösung in siedendem Eisessig oder Pyrrol bilden die Unterscheidungsmerkmale vom Pyrrolblau A, ebenso ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, in der sie sich in der Kälte leicht mit schön violettrother Farbe löst. Diese Färbung ist etwas violetter als die der gleichen Lösung der obigen Acetylverbindung, geht aber

[1]) Das sogenannte »gereinigte Pyridin« von Kahlbaum genügt für diesen Zweck.

wie diese schnell, z. B. im Laufe von 1/4—1/2 Stunde, in eine rein kornblumenblaue Farbe über, unter Bildung einer Sulfosäure, die man nach 1-tägigem Stehen durch Fällen und Behandeln wie oben isoliren kann.

Pyrrolblau B ergab bei der Analyse:

0.1723 g Sbst.: 0.4591 g CO_2, 0.0657 g H_2O. — 0.1580 g Sbst.: 19.6 ccm N (24°, 716 mm). — 0.1375 g Sbst.: 17.2 ccm N (21°, 763 mm).

$C_{24}H_{18}N_4O_2$. Ber. C 73.09, H 4.56, N 14.2.
Gef. » 72.67, » 4.28, » 14.0, 14.3.

Die Substanz enthält hiernach 1 Atom Sauerstoff weniger als Pyrrolblau A, vielleicht ist das Letztere ihr Oxydationsproduct, was aber noch genauer zu untersuchen ist.

Pyrrolblau-B-Disulfosäure, $C_{24}H_{16}(SO_3H)_2N_4O_2$,

wie die obige Acetylsulfosäure gefällt und gereinigt, gab:

0.1538 g Sbst.: 0.2916 g CO_2, 0.0570 g H_2O.

$C_{24}H_{16}(SO_3H)_2N_4O_2$. Ber. C 51.99, H 3.25.
Gef. » 51.72, » 4.15.

Das obige Acetylblau leitet sich offenbar von diesem Pyrrolblau B ab, von dem sich kleine Mengen auch im Pyrrolblau A befinden. Direct lässt sich Pyrrolblau B nach der oben angewandten Methode wegen seiner geringen Löslichkeit in siedendem Pyridin nur schwer acetyliren. Es scheint zwar allmählich in diese Acetylverbindung überzugehen, doch sind die acetylirte und nichtacetylirte Verbindung einander so ähnlich, dass die qualitative Unterscheidung schwierig ist.

Mittels der Pyrrolblaureaction in Eisessiglösung lassen sich nun auch die entsprechenden Abkömmlinge der substituirten Isatine darstellen. Ja man erhält, vom Monobrom-, Dibrom- und Nitro-Isatin ausgehend, die substituirten Pyrrolblaus — offenbar der B-Form — viel leichter von schön blauer Farbe und schönem Metallglanz und in reichlicher Ausbeute. (1 g Dibromisatin gab 0.6 g metallglänzenden Farbstoff.)

Tetrabrom-pyrrolblau, $C_{24}H_{14}Br_4N_4O_2$.

Aeusserst schwer löslich bis unlöslich. Reagirt schwer gegen concentrirte Schwefelsäure.

0.1658 g Sbst.: 0.2480 g CO_2, 0.0399 g H_2O.

$C_{24}H_{14}Br_4N_4O_2$. Ber. C 40.56, H 1.97.
Gef. » 40.80, » 2.69.

Die Brombestimmung gab keine befriedigende Zahl, weil das Dibromisatin noch eine kleine Menge Monobromverbindung enthielt.

Auch das Pyrrolblau ist somit ein Vertreter einer grösseren Gruppe indigoblauer Isatinabkömmlinge.

Kein Pyrrolblau bildet: Isatin mit *N*-Aethylpyrrol, *N*-Acetylpyrrol, Indol, Furfurol und Brenzschleimsäure.

Sehr eigenthümlich und interessant ist die Bildung des »Isatinblaus« von Schotten aus dem farblosen Dipiperidylisatin. Wenn man dieses in sein 5-faches Gewicht Essigsäureanhydrid einrührt und einige Minuten im Wasserbade anwärmt, erstarrt gleich das Ganze zu metallglänzendem Farbstoff. Schotten, der ihn analysirt, aber keine bestimmte Formel aufgestellt hat, hält die Identität des Farbstoffs mit V. Meyer's Pyrrolblau »nicht für ausgeschlossen«. Thatsächlich liegen die Analysenzahlen nicht sehr weit auseinander, und es besteht auch eine grosse Aehnlichkeit, doch ist Schotten's Farbstoff viel leichter, mit schön blauer Farbe, in Eisessig löslich. Aber sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, in der er, wie wir gefunden haben, sich mit gelbbrauner Farbe löst, entscheidet die Frage sofort und schliesst die Identität vollständig aus. Auch hier geben die gebromten Isatine sofort dieselben Reactionen der farblosen Dipiperidylverbindungen und daraus erhältlicher blauer Farbstoffe mit gelbbrauner Schwefelsäurereaction. Wir werden diese Farbstoffe demnächst untersuchen.

Für die Pyrrolblaus haben wir nur Rohformeln gegeben, obwohl wir uns bis zu einem gewissen Grade eine Ansicht auch über ihre Constitution gebildet haben. Wir hoffen, im weiteren Verlauf der Arbeit auch die Constitutionsformeln festzustellen.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

507. Paul Herz: Ueber die Nebenreactionen bei der Darstellung des Piperonal-indigos und seine Oxydation.

(Eingegangen am 31. Juli 1905.)

Anschliessend an die Arbeit von Book[1]) über ein Nebenproduct des Opianindigos habe ich auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath Liebermann die Producte näher studirt, welche bei der Einwirkung von Nitropiperonal auf Aceton neben dem Bismethylendioxyindigo[2]) (Piperonalindigo) entstehen. Die Untersuchung hat ergeben, dass auch hier ganz analoge Reactionen statthaben, wie sie Baeyer und

[1]) Diese Berichte 35, 1498 [1902] und 36, 2208 [1903].

[2]) Diese Berichte 23, 1566 [1890].

Drewsen[1]) bei der Reaction des *o*-Nitrobenzaldehyds auf Aceton und Book bei der Bildung des Opianindigos beobachtet haben, wozu in untergeordnetem Maasse noch einige andere treten. Die entstehenden Producte sind:

o-Nitropiperonyl-hydracrylsäure-methyl-keton,
$(CH_2O_2)C_6H_2(NO_2)CH(OH).CH_2.CO.CH_3$,
o-Nitropiperonyl-acrylsäure-methyl-keton,
$(CH_2O_2)C_6H_2(NO_2)CH:CH.CO.CH_3$,
Bis-*o*-nitropiperonyl-hydracrylsäure-keton,
$[(CH_2O_2)C_6H_2(NO_2)CH(OH).CH_2.]_2CO$,
Nitro-methylenbrenzcatechin, $(CH_2O_2)C_6H_3.NO_2$.

Das *o*-Nitropiperonyl-hydracrylsäure-methyl-keton bildet nachweislich die erste Phase in der Entstehung des Piperonalindigos aus Nitropiperonal und Aceton.

o-Nitropiperonyl-hydracrylsäure-methyl-keton, $C_{11}H_{11}O_6N$, wird an Stelle des Piperonalindigos zum Hauptproduct, wenn man den Alkalizusatz bei der Reaction bedeutend vermindert.

50 g *o*-Nitropiperonal wurden in 300 ccm Aceton gelöst, mit 15 ccm 3-procentiger Natronlauge versetzt, durchgeschüttelt und 30 Minuten stehen gelassen; dann wird in die 10-fache Menge Wasser eingegossen. Das krystallinisch ausfallende Product wurde aus Wasser umkrystallisirt. Ausbeute 70—80 pCt. Zur völligen Reinigung wurde es einige Stunden auf 120—150° erwärmt, wobei etwas beigemengtes Nitro-methylenbrenzcatechin (s. u.) und *o*-Nitropiperonyl-acrylsäure-methyl-keton absublimiren, und dann nochmals aus Wasser umkrystallisirt.

0.1837 g Sbst.: 0.3542 g CO_2, 0.0770 g H_2O. — 0.1999 g Sbst.: 9.5 ccm N (23°, 764.7 mm).

$C_{11}H_{11}O_6N$.	Ber.	C 52.18,	H 4.35,	N 5.53.
	Gef.	» 52.58,	» 4.66,	» 5.42.

Blassgelbe, längliche Täfelchen, schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, leicht in Alkohol löslich. Schmp. 145°. Mit Natronlauge bildet es Piperonalindigo. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht durch Wasserabspaltung *o*-Nitropiperonyl-acrylsäure-methyl-keton[2]).

o-Nitropiperonyl-hydracrylsäure-methyl-keton-phenylhydrazon, $C_{17}H_{17}O_5N_3$, fällt beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Ketons mit Phenylhydrazin in hellgelben Blättchen aus. Schmp. 134—139° unter Zersetzung. In kaltem Alkohol ziemlich schwer, in heissem leicht löslich.

---

[1]) Diese Berichte 15, 2860 [1882]. [2]) Diese Berichte 24, 624 [1891].

0.1955 g Sbst.: 0.4218 g CO_2, 0.0727 g H_2O. — 0.1945 g Sbst.: 20.4 ccm N (26°, 761.5 mm). — 0.1819 g Sbst.: 0.3953 g CO_2, 0.0901 g H_2O. — 0.1706 g Sbst.: 17.9 ccm N (19°, 769.1 mm).

$C_{17}H_{17}O_5N_3$. Ber. C 59.47, H 4.96, N 12.25.
Gef. » 58.95, 59.27, » 4.13, 5.50, » 11.73, 12.27.

o-Nitropiperonyl-hydracrylsäure-methyl-ketoxim, $C_{11}H_{12}O_6N_2 + H_2O$, krystallisirt aus Wasser in gelben Nadeln, die im Exsiccator ihr Krystallwasser verlieren.

0.8012 g Sbst. verloren 0.0553 g. — 0.2535 g Sbst. verloren 0.0170 g.

$C_{11}H_{12}O_6N_2 + H_2O$. Ber. H_2O 6.29. Gef. H_2O 6.90, 6.71.

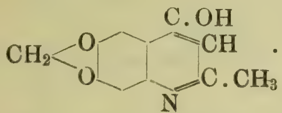
0.1979 g Sbst.: 0.3572 g CO_2, 0.0880 g H_2O. — 0.1808 g Sbst.: 16.2 ccm N (20°, 754.7 mm).

$C_{11}H_{12}O_6N_2$. Ber. C 49.26, H 4.48, N 10.45.
Gef. » 49.21, » 4.94, » 10.36.

Das wasserhaltige Oxim schmilzt bei 78—83°; bei 100° geht das Krystallwasser unter Aufschäumen fort. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 130°. Das Oxim löst sich in Wasser ziemlich, in Alkohol sehr leicht.

Zur Charakterisirung wurde das *o*-Nitropiperonylhydracrylsäure-methylketon ausser in den Indigo auch noch durch Reduction in das zugehörige Chinaldinderivat übergeführt:

Methylendioxy-γ-oxy-chinaldin,



.

5—7 g des Ketons wurden zu dem Zweck mit etwa der doppelten Menge Zinkstaub in $^1/_4$ bis $^1/_3$ L Wasser gekocht, bis die gelbe Farbe der Lösung verschwunden war. Nach Zusatz von etwas Blutkohle und nochmaligem Kochen und Filtriren krystallisirte das Reductionsproduct beim Abkühlen in weissen Nadeln aus. Schmp. 185°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser, noch schwerer in Aether.

0.1938 g Sbst.: 0.4633 g CO_2, 0.0687 g H_2O. — 0.1934 g Sbst.: 11.6 ccm N (19°, 755.9 mm). — 0.1861 g Sbst.: 0.4425 g CO_2, 0.0779 g H_2O.

$C_{11}H_9O_3N$. Ber. C 65.03, H 4.43, N 6.90.
Gef. » 65.19, 64.85, » 3.94, 4.65, » 6.89.

Das salzsaure Salz dieser Verbindung, $C_{11}H_9O_3N.HCl$, wird durch Fällen der ätherischen Lösung der Base mit Salzsäuregas dargestellt. Weisse, seidenglänzende Nadeln; Schmp. 230—235° unter Zersetzung. In Wasser ziemlich schwer, in Alkohol leichter löslich.

0.1910 g Sbst.: 0.3868 g CO_2, 0.0777 g H_2O. — 0.1778 g Sbst.: 0.1086 g AgCl.

$C_{11}H_9O_3N,HCl$. Ber. C 55.12, H 4.18, Cl 14.82.
Gef. » 55.24, » 4.52, » 15.11.

Das Platindoppelsalz, $(C_{11}H_9O_3N.HCl)_2PtCl_4$, erhält man, indem man die kalt gesättigte, alkoholische Lösung des Chlorhydrats mit einem grossen Ueberschuss 10-procentiger, alkoholischer Platinchloridlösung kurze Zeit erwärmt. Bei grösserer Verdünnung der Platinchloridlösung dissociirt das Salz zum Theil. Orangegelbe Nädelchen, Schmp. 234°. In Alkohol sehr schwer löslich.

0.1255 g Sbst.: 0.0300 g Pt. — 0.1117 g Sbst.: 0.0267 g Pt.

$(C_{11}H_9O_3N.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 23.90. Gef. Pt 23.91, 23.91.

Acetyl-methylendioxy-γ-oxy-chinaldin, $C_{13}H_{11}O_4N$. Mittels Essigsäureanhydrids und Natriumacetats dargestellt. Bildet, aus Wasser und dann aus Ligroïn krystallisirt, farblose Nädelchen vom Schmp. 110°. In heissem Wasser ziemlich schwer, leicht in Alkohol und Aether, wenig in Ligroïn löslich.

0.1886 g Sbst.: 0.4429 g CO_2, 0.0857 g H_2O. — 0.1840 g Sbst.: 9.8 ccm N (21°, 763.8 mm).

$C_{13}H_{11}O_4N$. Ber. C 63.66, H 4.49, N 5.71.
Gef. » 64.03, » 5.05, » 6.12.

o-Nitropiperonyl-acrylsäure-methyl-ketoxim, $C_{11}H_{10}O_5N_2$, in der üblichen Weise aus *o*-Nitropiperonyl-acrylsäure-methyl-keton und Hydroxylaminchlorhydrat erhalten. Gelbe Blättchen vom Schmp. 220° unter Zersetzung; fast unlöslich in Wasser, mässig leicht löslich in Alkohol.

0.1752 g Sbst.: 0.3398 g CO_2, 0.0711 g H_2O. — 0.1736 g Sbst.: 16.8 ccm N (21.5°, 758 mm).

$C_{11}H_{10}O_5N_2$. Ber. C 52.81, H 4.00, N 11.20.
Gef. » 52.90, » 4.51, » 11.02.

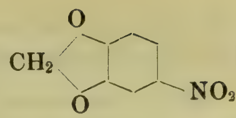
Da derselbe Körper auch als Nebenproduct bei der Darstellung des Oxims aus rohem *o*-Nitropiperonyl-hydracrylsäure-methyl-keton entsteht, ist hierdurch das Vorhandensein des *o*-Nitropiperonyl-acrylsäure-methyl-ketons unter den Condensationsproducten von Nitropiperonal und Aceton erwiesen.

Bis-*o*-nitropiperonyl-hydracrylsäure-keton, $C_{19}H_{16}O_{11}N_2$, bildet den in siedendem Wasser unlöslichen Antheil der Condensationsproducte von Nitropiperonal mit Aceton. Aus Alkohol oder Aceton, worin die Substanz ziemlich schwer löslich ist, krystallisirt sie in farblosen Nädelchen vom Schmp. 195°. Geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in das von Haber[1]) beschriebene Bis-*o*-nitropiperonyl-acrylsäure-keton über.

0.1944 g Sbst.: 0.3596 g CO_2, 0.0685 g H_2O. — 0.1904 g Sbst.: 9.8 ccm N (19°, 766.2 mm).

$C_{19}H_{16}O_{11}N_2$. Ber. C 50.89, H 3.57, N 6.25.
Gef. » 50.44, » 3.92, » 5.99.

[1]) Diese Berichte 24, 618 [1891].

Nitro-methylenbrenzcatechin, 

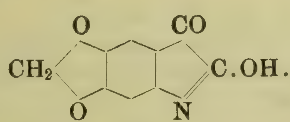
Identisch mit der von Jobst und Hesse[1]) auf anderem Wege erhaltenen Verbindung, findet sich in kleinerer Menge in dem Rohproduct aus Nitropiperonal und Aceton und wird daraus durch Absublimiren bei 100° (s. o.) rein erhalten.

0.1756 g Sbst.: 0.3265 g CO_2, 0.0490 g H_2O. — 0.1944 g Sbst.: 13.9 ccm N (19°, 766.2 mm).

$C_7H_5O_4N$. Ber. C 50.23, H 2.99, N 8.40.
Gef. » 50.71, » 3.10, » 8.32.

Seine Entstehung verdankt das Nitromethylenbrenzcatechin offenbar der Oxydation einer kleinen Menge Nitropiperonals zu Nitropiperonylsäure und einer dann folgenden Kohlensäureabspaltung aus letzterer Verbindung. Der Beweis für die angeführte Stellung der Nitrogruppe ist weiter unten gegeben.

Zur weiteren Charakterisiruug des Piperonalindigos führte ich denselben in das zugehörige Isatin über.

Methylendioxy-isatin, 

4 g möglichst fein zertheilten Piperonalindigos werden in einem Kolben mit 4 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.35 und so viel Wasser vermengt, dass ein nicht zu dünner, aber doch leicht beweglicher Brei entsteht. Man erwärmt die Mischung im Wasserbade oder über freier Flamme, kühlt, sobald die Masse zu schäumen beginnt, schnell ab, filtrirt, wäscht mit Wasser nach und laugt den Filterinhalt mit $^1/_4$ L siedenden Wassers aus. Das aus dem Filtrat krystallisirende Methylendioxy-isatin wird unter Erwärmen mit Alkali gelöst, nach dem Filtriren durch Salzsäure gefällt und aus Wasser umkrystallisirt.

Es bildet dunkelrothe, bei 280° unter Zersetzung schmelzende Nadeln, die sich ziemlich schwer in Wasser und Alkohol, leicht in Eisessig lösen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit blauer Farbe; Wasser fällt sie in Nädelchen wieder aus.

0.1765 g Sbst.: 0.3605 g CO_2, 0.0486 g H_2O. — 0.1772 g Sbst.: 11.8 ccm N (19.5°, 763.4 mm).

$C_9H_5O_4N$. Ber. C 56.54, H 2.62, N 7.33.
Gef. » 55.47, » 3.05, » 7.71.

---

[1]) Ann. d. Chem. 199, 74 [1879].

Als ein Isatin ist diese Verbindung noch dadurch gekennzeichnet, dass sie mit Thiophen und Schwefelsäure einen blauen Niederschlag:

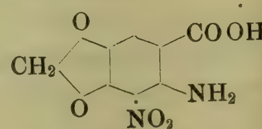
Methylendioxy-indophenin, $(C_9H_4O_3N).(C_4H_3S)$,

giebt.

0.1693 g Sbst.: 0.3737 g CO_2, 0.0477 g H_2O. — 0.1521 g Sbst.: 0.1460 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_7O_3NS$. Ber. C 60.70, H 2.72, S 12.46.
Gef. » 60.18, » 3.18, » 13.18.

Wie gewöhnliches Isatin sich mit Salpetersäure leicht weiter, wahrscheinlich über Nitro-anthranilsäure hinweg, zu Nitro-salicylsäure oxydirt, so entsteht aus Piperonalindigo an Stelle des Methylendioxy-isatins leicht eine Säure, die ich für Methylendioxy-nitro-anthranilsäure halte, obwohl sie ihrer Zusammensetzung nach auch die um ein CO reichere Methylendioxy-nitro-isatinsäure sein könnte.

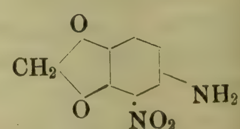
Methylendioxy-nitro-anthranilsäure, ,

bildet, aus Wasser oder Alkohol krystallisirt, gelbe Nädelchen. In Wasser ziemlich leicht, in Alkohol leicht löslich; die Lösungen fluoresciren grün.

0.2493 g Sbst.: 0.3837 g CO_2, 0.0657 g H_2O. — 0.1731 g Sbst.: 17.4 ccm N (19°, 760.4 mm). — 0.1906 g Sbst.: 18.5 ccm N (18.5°, 773.7 mm).

$C_8H_6O_6N_2$. Ber. C 42.52, H 2.36, N 11.03.
$C_9H_7O_6N_2$. » » 42.48, » 2.66, » 12.39.
Gef. » 41.98, » 2.93, » 11.61, 11.44.

Beim Erwärmen ihrer alkalischen Lösung spaltet sie Kohlensäure ab und giebt beim Erkalten sich abscheidendes:

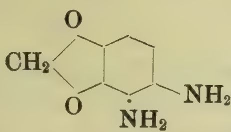
Nitro-amido-methylenbrenzcatechin, .

Es krystallisirt aus Wasser in orangefarbenen Blättchen vom Schmp. 195°; leicht in heissem, ziemlich schwer in kaltem Wasser, leichter in Salzsäure löslich. Aus seiner concentrirten Lösung in starker Salzsäure fällt beim Verdünnen mit Wasser die freie Base aus.

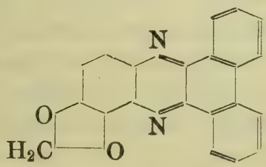
0.2192 g Sbst.: 0.3688 g CO_2, 0.0766 g H_2O. — 0.2028 g Sbst.: 25.8 ccm N (21°, 765.3 mm). — 0.1824 g Sbst.: 0.3118 g CO_2, 0.0596 g H_2O. — 0.1784 g Sbst.: 22.8 ccm N (21°, 772.9 mm).

$C_7H_6O_4N_2$. Ber. C 46.15, H 3.30, N 15.38.
Gef. » 45.86, 46.62, » 3.88, 3.63, » 14.66, 14.87.

Beim Kochen dieser Verbindung mit Zinkstaub und Wasser erhält man das

Diamido-methylenbrenzcatechin, .

Seine Lösung giebt die Reactionen auf Orthodiamine. Durch Oxydation erhält man aus ihm eine schwer lösliche gelbe Base, die sich wie ein Diamidophenazin verhält. Einen weiteren Beweis für die Orthostellung der Amidogruppen ergiebt seine Ueberführung in

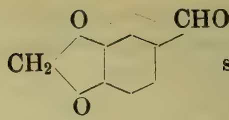
Methylendioxy-pheno-phenanthrazin, .

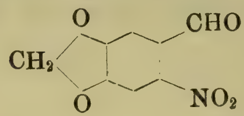
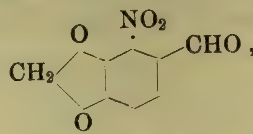
Nitro-amido-methylenbrenzcatechin wurde, in einer Mischung von Alkohol und Eisessig gelöst, mit Zinkstaub reducirt und zu der abfiltrirten Diaminlösung sofort die berechnete Menge Phenanthrenchinon, in Eisessiglösung, hinzugesetzt. Das Condensationsproduct fällt sogleich in blassgelben Nädelchen vom Schmp. 309° aus. Es löst sich nicht in Wasser, sehr wenig in Alkohol, leicht in Eisessig. Seine Lösungen fluoresciren violett. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rothvioletter Farbe.

0.1560 g Sbst.: 0.4437 g CO_2, 0.0576 g H_2O. — 0.1576 g Sbst.: 11.7 ccm N (21°, 761.2 mm).

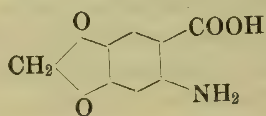
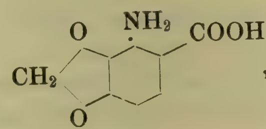
$C_{21}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 77.78, H 3.70, N 8.64.
Gef. » 77.57, » 4.10, » 8.51.

Aus dem hier geführten Nachweis der Orthostellung der Amidogruppen im Diamido-methylenbrenzcatechin folgt zunächst die Orthostellung der Nitro- und Amino-Gruppe in dem Nitro-amido-methylenbrenzcatechin und der Methylendioxy-nitro-anthranilsäure. Damit aber ist die Stellung dieser Gruppen auch zu den übrigen Substituenten festgelegt, wie sich aus folgender Betrachtung ergiebt.

Vom Piperonol  sind zwei Formeln (I. u. II.) für das *o*-Nitropiperonal und demgemäss zwei Formeln für den

I.  II. 

Piperonalindigo und seine Abkömmlinge möglich. Die bei freier Oxydation entstehende, für sich nicht dargestellte Methylendioxy-anthranilsäure könnte also die beiden Formeln:

I.  und II. 

besitzen. Da aber in der oben beschriebenen Methylendioxy-nitroanthranilsäure die Nitrogruppe als benachbart zur Aminogruppe nachgewiesen ist, ist die Formel II ausgeschlossen und nur noch I möglich, da nur sie die beiden Stickstoff-Gruppen in Orthostellung zulässt. Für das Nitropiperonal und alle seine Derivate ergiebt sich daher die Configuration I als die richtige.

Organ. Labor. der Techn. Hochschule zu Berlin.

---

508. Paul Claussner: Ueber Thiele's Xylol-Oxydation und über Terephtalaldehydgrün.

(Eingegangen am 31. Juli 1905.)

In der Absicht, das Bittermandelölgrün des Terephtalaldehyds zu gewinnen, benutzte ich die schöne Methode von Thiele[1]) zur Darstellung des Terephtalaldehydtetraacetats aus *p*-Xylol. Dabei erhielt ich, neben Thiele's, in Alkohol auch in der Siedehitze sehr schwer löslicher Verbindung, in der alkoholischen Mutterlauge beträchtliche Mengen eines von Thiele nicht beobachteten, schon in kaltem Alkohol leicht löslichen, gut krystallisirten Nebenproducts. Aus Alkohol unter Wasserzusatz umkrystallisirt, bildete es farblose, glänzende Blättchen, die bei 69° schmolzen und in Alkalien unlöslich waren.

---

[1]) Ann. d. Chem. 311, 358.

0.2058 g Sbst.: 0.4910 g CO_2, 0.1280 g H_2O.

$C_{12}H_{14}O_4$. Ber. C 64.85, H 6.40.
Gef. » 65.07, » 6.97.

Es liegt daher hier das

$$p\text{-Toluylaldehyd-diacetat, } C_6H_4<^{CH_3}_{CH[O.C_2H_3O]_2},$$

vor, das als Zwischenproduct aus dem *p*-Xylol entstehen kann, indem nur eine der beiden Methylgruppen des Xylols in der von Thiele entdeckten Weise verändert wird.

Dass die Verbindung der bezeichnete acetylirte Aldehyd ist, lässt sich sowohl aus der Bildung eines Leukomalachitgrüns beim Verschmelzen mit Dimethylanilin und Chlorzink, als auch durch den directen Aufbau des Diacetats aus *p*-Toluylaldehyd zeigen. In der That erhält man dieselbe Verbindung, wenn man *p*-Toluylaldehyd (3 Th.) mit Essigsäureanhydrid (1 Th.) 3—4 Stunden am Rückflusskühler auf 150—180° erhitzt und das Reactionsproduct im Vacuum (20 mm) fractionirt destillirt[1]).

Hierbei geht bei ca. 150° ein farbloses Oel über, das in der Vorlage krystallinisch erstarrt. Nach dem Absaugen auf Thon und mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser bildet es farblose, bei 69° schmelzende Blättchen, die auch sonst mit dem erst beschriebenen Diacetat vollständig identisch sind.

0.3694 g Sbst.: 0.8756 g CO_2, 0.2134 g H_2O.

$C_{12}H_{14}O_4$. Ber. C 64.85, H 6.40.
Gef. » 64.61, » 6.47.

Durch Abänderung der Reactionstemperatur in Thiele's Verfahren gelingt es leicht, Thiele's Tetraacetat und das *p*-Toluylaldehyddiacetat willkürlich darzustellen.

Thiele's Verbindung bildet sich so gut wie ausschliesslich, wenn man die Temperatur während der Reaction bei 10—18° hält (Thiele giebt 5—10° an), das Toluylaldehyddiacetat dagegen, wenn diese Temperatur auf —2 bis —10° erniedrigt wird. Die Dauer der Reaction ist in beiden Fällen 4—5 Stunden, wie es Thiele bei seinem Tetraacetat angab. Die Trennung der bei Zwischentemperaturen entstehenden Gemenge geschieht leicht und vollständig durch Alkohol.

Die Beobachtung, dass die Thiele'sche Reaction sich sehr wohl eignet, in den Homologen des Benzols mit mehreren Methylgruppen eine nach der anderen zu oxydiren, dürfte für die Gewinnung von Aldehyden von Wichtigkeit sein und soll demnächst weiter verfolgt werden.

---

[1]) Nef, Ann. d. Chem. 298, 276.

Das Octomethyl-tetraamido-tetraphenyl-*p*-xylol, die Leukobase des Terephtalaldehydgrüns, $C_6H_4<\begin{matrix}CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2\\CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2\end{matrix}$, entsteht leicht durch Condensation des Terephtalaldehydtetraacetats mit Dimethylanilin und Chlorzink.

Eine vorhergehende Verseifung des Tetraacetats zwecks Gewinnung des Aldehyds ist dazu nicht erforderlich. Die Leukobase lässt sich aus Benzol durch Zusatz von Alkohol leicht krystallisirt erhalten als farbloses, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches, in verdünnter Essigsäure und Benzol leicht lösliches Krystallpulver, das unter Zersetzung zwischen 243° und 248° schmilzt.

Im Gegensatz zur Leukobase des Bittermandelölgrüns ist dasselbe in Alkohol fast unlöslich.

0.1672 g Sbst.: 0.5062 g CO_2, 0.1296 g H_2O. — 0.2310 g Sbst.: 20 ccm N (27°, 765 mm).

$C_{40}H_{46}N_4$. Ber. C 82.10, H 8.29, N 9.61.
Gef. » 82.56, » 8.69, » 9.63.

Die übliche Oxydation mit Bleisuperoxyd in Essigsäure liefert einen dem Bittermandelölgrün sehr ähnlichen Farbstoff, welcher anscheinend nur tiefer grün gefärbt ist und, soweit vorläufig festgestellt werden konnte, principielle Unterschiede vom Malachitgrün in den Färbeeigenschaften nicht zeigt.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

---

509. Hans Dienel: Ueber α-Anthramin und α-Anthrol.

(Eingegangen am 31. Juli 1905.)

Durch die von Iljinski[1]) und Robert E. Schmidt[2]) gleichzeitig gemachte Entdeckung der Anthrachinon-α-monosulfosäure sind auch die α-substituirten Anthracene jetzt leichter als bisher zugänglich geworden. Hr. Geheimrath C. Liebermann veranlasste mich daher zur Darstellung und näheren Erforschung des α-Anthramins und α-Anthrols[3]), um sie mit den bereits vor vielen Jahren von ihm dargestellten gleichnamigen β-Verbindungen, das Anthrol namentlich auch bezüglich seiner Aetherbildung[4]), zu vergleichen. Da α- und β-

---

[1]) Diese Berichte 36, 4194 [1903]. [2]) Diese Berichte 37, 66 [1904].

[3]) Das α-Anthrol ist bereits ganz kurz von Robert E. Schmidt (l. c.) beschrieben worden.

[4]) Ann. d. Chem. 212, 49, 56 [1881]; diese Berichte 15, 1427 [1882].

Anthrol und -Anthramin dem α- und β-Naphtol und -Naphtylamin entsprechen, so ist dieser Vergleich nicht ohne Interesse.

Bei der Reduction der Anthrachinon-α-monosulfosäure mit Zinkstaub und Ammoniak krystallisirte der grössere Theil der gebildeten anthracen-α-monosulfosauren Salze aus der Lösung aus und wurde nach dem Abfiltriren durch Umsetzen mit Kaliumcarbonat in das Kaliumsalz der Anthracen-α-monosulfosäure, $C_{14}H_9SO_3K$, übergeführt.

Anthracen-α-monosulfosaures Zinkammoniak, $(C_{14}H_9SO_3)_2Zn$, $2NH_3$, $1H_2O$. Aus den ammoniakalischen Mutterlaugen von der Reduction krystallisirte dieses eigenartig zusammengesetzte Zinkammoniakdoppelsalz in farblosen Nadeln aus, welche mit Wasser Zinkhydroxyd abschieden.

0.1753 g Sbst. (bei 90° getrocknet): 0.3428 g CO_2, 0.0804 g H_2O. — 0.2191 g Sbst.: 10.1 ccm N (20°, 774.6 mm). — 0.1517 g Sbst.: 0.1179 g $BaSO_4$. — 0.3035 g Sbst.: 0.0413 g ZnO.

$C_{28}H_{26}O_7N_2S_2Zn$.	Ber.	C 53.25,	H 4.12,	N 4.44,	S 10.14,	Zn 10.32.
	Gef.	» 53.33,	» 5.09,	» 5.40,	» 10.66,	» 10.91.

α-Anthrol, $C_{14}H_9.OH(\alpha)$, entsteht durch Schmelzen des anthracen-α-monosulfosauren Salzes mit Kali bei 250—260° in leidlicher Ausbeute. Aus der mit Salzsäure ohne vorherige Lösung abgesättigten Schmelze erhält man es in hellbräunlichen Flocken, welche man zur Entfernung noch unveränderter Sulfosäure mit heissem Wasser auskocht. Aus Eisessig oder Alkohol krystallisirt α-Anthrol in hell-lederfarbenen Blättchen oder Nädelchen, welche bei 146° sintern und unter Braunfärbung bei 150—153° schmelzen.

0.2438 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.7713 g CO_2, 0.1180 g H_2O.

$C_{14}H_{10}O$.	Ber.	C 86.59,	H 5.12.
	Gef.	» 86.28,	» 5.41.

α-Anthrol ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit bläulicher Fluorescenz leichter als β-Anthrol löslich. Im Ammoniak löst es sich, frisch gefällt, leicht mit grünlicher Farbe, in verdünntem Alkali und Barytwasser gelb mit grüner Fluorescenz. Alkalische Lösungen überziehen sich sofort mit einer schmutzig grünen Haut. Die eisessigsaure Lösung färbt sich durch eine Spur rauchender Salpetersäure dunkelroth, Eisenchlorid erzeugt eine schmutzig grüne Fällung.

α-Acetyl-anthrol, $C_{14}H_9.O(C_2H_3O)$. Durch Acetyliren von Anthrol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten. Aus wässrigem Alkohol farblose Nadeln, die gegen 80° braun werden und unter Zersetzung bei 128—130° schmelzen.

0.1592 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.4755 g CO_2, 0.0807 g H_2O.
$C_{16}H_{12}O_2$. Ber. C 81.36, H 5.07.
Gef. » 81.46, » 5.63.

Acetyl-erythrooxyanthrachinon, $C_{14}H_{17}O_2(O.C_2H_3O)(\alpha)$, wird durch Oxydation einer heissen, eisessigsauren Lösung des α-Acetylanthrols mit starker, wässriger Chromsäurelösung und nochmalige Acetylirung rein erhalten. Goldgelbe, glänzende Nädelchen vom Schmp. 175—178°, wie es Liebermann und Hagen[1]) angeben.

0.1804 g Sbst. (getrocknet bei 110°): 0.4777 g CO_2, 0.0678 g H_2O.
$C_{16}H_{10}O_4$. Ber. C 72.14, H 3.75.
Gef. » 72.20, » 4.18.

Das beim Verseifen dieser Verbindung entstehende Erythrooxyanthrachinon stimmte im Schmelzpunkt, wie der Unlöslichkeit in Barytwasser mit den vorhandenen Angaben überein.

α-Anthrol-äthyläther, $C_{14}H_9.OC_2H_5$. Zur Darstellung der Verbindung wurde die concentrirte, alkoholische Lösung von α-Anthrol mit ihrem halben Volumen 20-procentiger Salzsäure 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Hierbei schied sich ein Theil noch unreinen Anthroläthyläthers als dunkles Harz aus, von dem abfiltrirt wurde, während aus dem Filtrat schon fast reiner Anthroläther auskrystallisirte. Durch Ausziehen mit kalter, verdünnter Alkalilauge wurde das Harz von noch unverändertem Anthrol befreit und das in Alkali Unlösliche vorsichtig für sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Farblose, in Alkohol mit blauer Fluorescenz leicht lösliche Nadeln vom Schmp. 69°. Bei dieser Darstellung entsprach die Ausbeute 65 pCt. der theoretischen; durch 7-stündiges Erhitzen wurde sie noch etwas grösser; dann aber litt sie durch stärkere Verharzung.

0.1620 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.5117 g CO_2, 0.0940 g H_2O.
$C_{16}H_{14}O$. Ber. C 86.49, H 6.30.
Gef. » 86.15, » 6.45.

α-Anthrol-methyläther, $C_{14}H_9.OCH_3$. Ebenso mit Methylalkohol dargestellt. Er bildet farblose Blättchen vom Schmp. 70°, reinigt sich aber nicht ganz leicht.

0.2065 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.6526 g CO_2, 0.1145 g H_2O.
$C_{15}H_{12}O$. Ber. C 86.54, H 5.77.
Gef. » 86.26, » 6.16.

α-Anthroläther bildet sich also ganz wie der β-Anthroläther von Liebermann und Hagen[2]) durch blosses Erhitzen der alkoholisch-salzsauren Anthrollösung; aber wie im Verhältniss von α- und β-Naphtol entsteht auch α-Anthroläther weniger schnell und reichlich

---

[1]) Diese Berichte 15, 1804 [1882].
[2]) Diese Berichte 15, 1427 [1882].

als die β-Verbindung. Wie bei den Naphtolen liegen, auch bei den Anthrolen die Schmelzpunkte bei den entsprechenden β-Verbindungen höher. Ein gleicher Unterschied besteht auch für die Anthramine.

	α-Reihe Schmp.	β-Reihe Schmp.
Anthrol	150—153⁰	Zers. b. 200⁰
Acetylanthrol . . .	128—130⁰	198⁰
Anthrolmethyläther .	70⁰	175—178⁰
Anthroläthyläther .	69⁰	145—146⁰
Anthramin	Gegen 130⁰	236—237⁰
Acetylanthramin . .	198⁰	240⁰
Dianthramin . . .	204⁰	über 320⁰

α-Anthramin, $C_{14}H_9.NH_2$. Analog der Darstellung des β-Anthramins wurde das α-Anthrol mit seinem dreifachen Gewicht Acetamid im Rohr 8 Stunden auf 260⁰, später im Pfungst'schen Rohr einen Tag lang auf 235⁰ erhitzt. Der aus einer teigigen, gelbbraunen Masse bestehende Rohrinhalt wurde zur Entfernung des Acetamids mit Wasser ausgekocht, im Rückstand das Amin durch starke Kalilauge frei gemacht und mit einem kräftigen Wasserdampfstrom übergetrieben. Bald füllt sich das Kühlrohr mit glänzenden, kanariengelben Krystallblättchen des α-Anthramins an. Einmal aus Alkohol, in welchem es leicht mit gelbbrauner Farbe und grüner Fluorescenz löslich ist, umkrystallisirt, bildet es goldgelbe Blättchen. Trocken halten sie sich gut; am Licht feucht aufbewahrt, färben sie sich leicht dunkler. Der Schmelzpunkt des α-Anthramins ist nicht scharf, liegt aber um 130⁰, also jedenfalls sehr beträchtlich niedriger als der des β-Anthramins.

0.1910 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.6075 g CO_2, 0.1075 g H_2O. — 0.1712 g Sbst.: 10.4 ccm N (25⁰, 766.6 mm). — 0.1918 g Sbst.: 12.0 ccm N (21⁰, 762.4 mm).

$C_{14}H_{11}N$. Ber. C 87.05, H 5.70, N 7.25.
Gef. » 86.75, » 6.25, » 6.87, 7.18.

α-Anthramin ist sehr viel leichter löslich als die β-Verbindung. Die Farbreactionen mit Brom und concentrirter Salpetersäure habe ich mit denen des β-Anthramins an einer Probe verglichen, die ich der Güte des Hrn. Prof. Liebermann verdanke. Sie sind für beide Isomere dieselben. Die Arsensäureschmelze, die mit β-Anthramin eine schöne Blaufärbung ergiebt, liefert beim α-Anthramin nur eine graugrüne Färbung. Im Uebrigen besitzt α-Anthramin den Charakter einer überaus schwachen Base; man kann es mit starker Salzsäure kochen, ohne dass es sich bedeutend löst.

Salzsaures α-Anthramin, $C_{14}H_9.NH_2.HCl$.

Fügt man zu einer gesättigten, alkoholischen α-Anthraminlösung tropfenweise concentrirte Salzsäure, oder leitet man in die ätherische Aminlösung trocknes Salzsäuregas, so verschwindet die Fluorescenz augenblicklich, und es scheidet sich ein weisses, krystallinisches Salz ab.

0.1742 g Sbst. (vacuumtrocken): 0.1102 g AgCl.

$C_{14}H_{12}NCl$. Ber. Cl 15.47. Gef. Cl 15.62.

Wasser spaltet das salzsaure Salz. Mit concentrirter Schwefelsäure erhält man ein farbloses Sulfat. Eine Platinverbindung liess sich nicht isoliren, da α-Anthramin sich hierbei oxydirte.

α-Acetyl-anthramin, $C_{14}H_9.NH.C_2H_3O$, wurde hergestellt durch Kochen von α-Anthramin mit Essigsäureanhydrid. Aus Eisessig grünliche Nadeln vom Schmp. 198°.

0.1855 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.5559 g CO_2, 0.1001 g H_2O.

$C_{16}H_{13}ON$. Ber. C 81.70, H 5.53.
Gef. » 81.73, » 5.99.

Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung geht es in

α-Acetylamido-anthrachinon, $C_{14}H_7O_2.NH.C_2H_3O$,

über. Orangefarbene Nädelchen, die in Uebereinstimmung mit Römer's Angaben[1]) bei 203—205° schmelzen.

0.1782 g Sbst. (getrocknet bei 110°): 0.4720 g CO_2, 0.0678 g H_2O.

$C_{16}H_{11}O_3N$. Ber. C 72.45, H 4.15.
Gef. » 72.24, » 4.23.

α-Acetylamidoanthrachinon ist in kalter Salzsäure unlöslich; beim Kochen damit wandelt es sich in α-Amidoanthrachinon um: rothe Nadeln vom richtigen Schmp. 241°.

α-Anthramin-dihydrür, $C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>C_6H_3.NH_2(\alpha)$, bildet sich leicht bei der Reduction einer am Rückflusskühler siedenden alkoholischen Lösung von α-Anthramin mit 2-procentigem Natriumamalgam, unter zeitweiliger Abstumpfung des Alkalis mit Eisessig. Sobald die zuerst dunkelbraune Lösung entfärbt und die charakteristische Anthraminfluorescenz verschwunden ist, fällt auf vorsichtigen Wasserzusatz das entstandene Bihydrür in feinen, glänzenden, farblosen Nadeln aus, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Die an der Luft sich leicht gelblich färbende Verbindung ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Sie sintert zwischen 60—70°, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen, und riecht nach Anthracenbihydrür.

0.1700 g Sbst. (vacuumtrocken): 0.5363 g CO_2, 0.1067 g H_2O.

$C_{14}H_{13}N$. Ber. C 86.15, H 6.67.
Gef. » 86.04, » 7.10.

---

[1]) Diese Berichte **15**, 1791 [1882].

Leitet man in die ätherische Lösung trocknes Salzsäuregas, so fällt

Anthraminbihydrür-chlorhydrat, $C_{14}H_{11}.NH_2.HCl$,

in silberglänzenden, an der Luft leicht bräunlich werdenden Blättchen aus, die sich durch kaltes Wasser sofort zerlegen.

0.2082 g Sbst. (exsiccatortrocken): 0.1278 g AgCl.

$C_{14}H_{14}NCl$. Ber. Cl 15.33. Gef. Cl 15.18.

α,α-Dianthramin, $(C_{14}H_9)_2NH$. Bollert[1]) hat nachgewiesen, dass β-Anthramin beim Kochen mit Eisessig in β,β-Dianthramin, $(C_{14}H_9)_2NH$ übergeht, und zwar so leicht, dass bei halbstündigem Kochen bereits die Hälfte des angewandten Anthramins in dieser Weise umgewandelt ist. Kocht man eine heiss gesättigte Lösung von α-Anthramin in Eisessig am Rückflusskühler, so beginnt nach $^1/_2$ Stunde eine Ausscheidung kleiner, glänzender Krystalle, welche sich auf Zusatz von mehr Eisessig nicht wieder lösen. Nach einstündigem Kochen wurde abfiltrirt, mit kaltem Eisessig nachgewaschen und auf Thon abgepresst. Die Ausbeute an rohem α,α-Dianthramin betrug hierbei etwa 40 pCt. der theoretischen. Die Reaction vollzieht sich daher auch hier für die β-Verbindung schneller als für die entsprechende α-Verbindung. Das rohe α,α-Dianthramin wurde durch Destillation einer Suspension desselben in starker (1:1) Kalilauge mit überhitztem Wasserdampf gereinigt. Es geht dabei in glänzenden, dem α-Anthramin ähnlichen, etwas grünlicheren Blättchen über, welche, aus viel siedendem Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 204° zeigen.

0.1639 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.5450 g CO_2, 0.0813 g H_2O.

$C_{28}H_{19}N$. Ber. C 91.06, H 5.15.
Gef. » 90.69, » 5.51.

Das α,α-Dianthramin ist durch seine Schwer-Flüchtigkeit und -Löslichkeit gegenüber dem α-Anthramin, sowie durch seine schwache Basicität charakterisirt. In concentrirter Salzsäure ist es unlöslich.

Organ. Laborat. der Techn. Hochschule zu Berlin.

---

[1]) Diese Berichte 16, 1636 [1883].

510. E. Jüngermann: Ueber die Reactionen des Isoamyl-anthron-Chlorids und -Bromids.

(Eingegangen am 31. Juli 1905.)

Die Untersuchungen von C. Liebermann und S. Lindenbaum[1]), sowie von Haller und Guyot[2]) über mesosubstituirtes Anthracen bezw. Anthracenbihydrür erstrecken sich auf Substitutionen durch aromatische Reste. Hr. Geh.-Rath Liebermann veranlasste mich, ähnliche Verbindungen mit aliphatischen Resten, vom *iso*-Amyl-anthron-Chlorid[3]) oder -Bromid (s. u.) unter Benutzung ihres leichtbeweglichen Halogens ausgehend, darzustellen.

Zunächst liess sich das Chlor durch die Methoxy-, Aethoxy- oder Phenoxy-Gruppe ersetzen. Mit Phenol entsteht ferner unter veränderten Bedingungen ein Oxyphenylderivat, in welchem ein Kernkohlenstoff des Phenols direct mit dem einen Anthracenmesokohlenstoff verbunden ist; Resorcin tritt ohne weiteres mit der Kohlenstoffvalenz an die Stelle des Halogens. Durch Aluminiumchlorid und Benzol wird Chlor gegen Phenyl ausgetauscht. Mittels der Grignard'schen Reaction lässt sich eine zweite Amylgruppe einführen, die entstandene Verbindung kann man zum 9.10-Diamylanthracen reduciren.

Amylanthron-bromid, $C_6H_4 < \genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{Br > C <} > \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_5H_{11}}$,

wird, analog dem Amylanthronchlorid, hergestellt durch Einleiten von Bromwasserstoff in eine Benzollösung von Amyloxanthranol[4]).

Es krystallisirt aus Ligroïn in gelblich weissen, rhombischen Krystallen, Schmp. 97—98°, in Benzol leicht, in Ligroïn schwerer löslich.

0.2152 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.5236 g CO_2, 0.1120 g H_2O. — 0.1753 g Sbst.: 0.0930 g AgBr.

$C_{19}H_{19}BrO$. Ber. C 66.47, H 5.54, Br 23.32.
Gef. » 66.35, » 5.78, » 22.58.

Aethoxy-amyl-anthron, $C_6H_4 < \genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C_2H_5O > C <} > \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_5H_{11}}$.

Amylanthronchlorid wird mit dem doppelten Gewicht Aethylalkohol 1/4 Stde. lang am Rückflusskühler erhitzt. In Eiswasser gekühlt, tritt Krystallabscheidung ein. Aus Aethylalkohol krystallisirt

---

[1]) Diese Berichte 38, 1800 [1905].
[2]) Compt. rend. 138, 1251 [1904]; 139, 9 [1904]; 140, 283 u. 343 [1905].
[3]) Ann. d. Chem. 212, 87 [1882].
[4]) Ann. d. Chem. 212, 93 [1882].

es in farblosen Prismen, Schmp. 53°, die in allen organischen Lösungsmitteln zerfliesslich sind.

0.2109 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.6281 g CO_2, 0.1465 g H_2O.

$C_{21}H_{24}O_2$. Ber. C 81.81, H 7.80.
Gef. » 81.14, » 7.72.

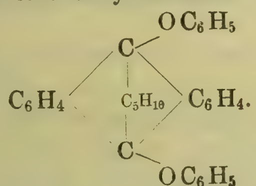
Mit concentrirter heisser Schwefelsäure entsteht eine kirschrothe Färbung und das gleiche innere Condensationsproduct $C_{19}H_{14}O$ [1]) (gelbe Nadeln vom Schmp. 206°), welches C. Liebermann aus Amyloxyanthron gewonnen hatte.

Methoxy-amyl-anthron, $C_{20}H_{22}O_2$, bildet farblose Krystalle, Schmp. 67—69°, Darstellung und Eigenschaften analog dem vorigen.

0.2088 g Sbst.: 0.6251 g CO_2, 0.1438 g H_2O.

$C_{20}H_{22}O_2$. Ber. C 81.63, H 7.50.
Gef. » 81.64, » 7.65.

9.10-Diphenoxy-9.10-amylen-anthracenbihydrür,



Amylanthronchlorid und Phenol (2 Mol.), in Benzol gelöst, werden am Rückflusskühler 1 Stde. lang erhitzt. Nach Verdunsten des Benzols wird in Alkohol aufgenommen und die alkoholische Lösung mit Wasser ausgefällt. Aus Alkohol umkrystallisirt, gelbe Nadeln, Schmp. 67—71°, in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Alkali nicht löslich, nicht acetylirbar. Mit heisser concentrirter Schwefelsäure entsteht aus diesem Phenoxyderivat unter Phenolabspaltung ebenfalls das oben beim Aethoxyamylanthron erwähnte Condensationsproduct $C_{19}H_{14}O$.

0.2455 g Sbst.: 0.7745 g CO_2, 0.1638 g H_2O. — 0.1876 g Sbst. (neu dargestellt): 0.5926 g CO_2, 0.1145 g H_2O.

$C_{31}H_{28}O_2$. Ber. C 86.11, H 6.48,
Gef. » 86.03, 86.14, » 7.41, 6.77.

Andererseits entsteht äusserst leicht das

9-Oxyphenyl-9-amyl-anthron-(10), $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ C \end{matrix} > C_6H_4$, $HO.C_6H_4 > C < C_5H_{11}$

wenn man Amylanthronchlorid und Phenol (1 Mol.), in wenig Eisessig kalt gelöst, einige Tage stehen lässt, wobei sich gut ausgebildete,

[1]) Ann. d. Chem. **212**, 96 [1882].

farblose Krystalle abscheiden, die Krystallessig enthalten und daher im Vacuumexsiccator verwittern. Aus Benzol umkrystallisirt, stellt es farblose Prismen dar, Schmp. 228°, in Alkohol und Benzol löslich, in Ligroïn unlöslich.

0.1336 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.4134 g CO_2, 0.0821 g H_2O.

$C_{25}H_{24}O_2$. Ber. C 84.27, H 6.74.
Gef. » 84.39, » 6.83.

In verdünnter Kalilauge ist es mässig löslich.

Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht daraus:

9-Acetoxyphenyl-9-amyl-anthron-(10).

Farblose Nadeln, aus Alkohol umkrystallisirt, Schmp. 148—150°, in Benzol und Ligroïn löslich.

0.1749 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.5210 g CO_2, 0.1036 g H_2O.

$C_{27}H_{26}O_3$. Ber. C 81.41, H 6.53.
Gef. » 81.30, » 6.60.

9-Dioxyphenyl-9-amyl-anthron-(10),

$$C_6H_4 \begin{array}{c} <CO> \\ <C< \end{array} C_6H_4 \,.\quad (HO)_2C_6H_3 > C < C_5H_{11}$$

Amylanthronchlorid und Resorcin (1 Mol.) werden, in Benzol gelöst, 10 Min. lang zum Sieden erhitzt. Nach Verdampfen des Benzols wird der Rückstand mit kochendem Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Farblose Prismen, Schmp. 262°, in Benzol und Alkohol löslich, in Ligroïn unlöslich.

0.1826 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.5403 g CO_2, 0.1072 g H_2O.

$C_{25}H_{24}O_3$. Ber. C 80.64, H 6.45.
Gef. » 80.66, » 6.52.

In verdünnter Kalilauge ist es leicht löslich. Die Acetylirung führte zum:

9-Diacetoxyphenyl-9-amyl-anthron-(10).

Farblose Nadeln, aus Alkohol umkrystallisirt, Schmp. 161°, in Benzol leicht, in Ligroïn schwer löslich.

0.2078 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.5829 g CO_2, 0.1158 g H_2O.

$C_{29}H_{28}O_5$. Ber. C 76.31, H 6.14.
Gef. » 76.51, » 6.19.

9-Phenyl-9-amyl-anthron-(10),

$$C_6H_4 \begin{array}{c} <CO> \\ <C< \end{array} C_6H_4 \,.\quad C_6H_5 > C < C_5H_{11}$$

Aluminiumchlorid wirkt auf die Benzollösung des Amylanthronchlorids heftig ein. Das Reactionsproduct bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, farblose Säulchen, Schmp. 139°, in Benzol leicht, in Ligroïn schwer löslich.

0.1618 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.5213 g CO_2, 0.1005 g H_2O.

$C_{25}H_{24}O$. Ber. C 88.24, H 7.06.
Gef. » 87.88, » 6.90.

Phenylamylanthron ergiebt, mit dem zehnfachen Gewicht Jodwasserstoff und rothem Phosphor 2 Stdn. lang am Rückflusskühler erhitzt, das

9-Phenyl-9-amyl-anthracenbihydrür, $C_6H_5 > C(-C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4-) < C_5H_{11}$, i.e. $C_6H_4 <^{CH_2}_{\,C\,} > C_6H_4$ with C_6H_5 and C_5H_{11} on C.

Farblose Krystalle, aus Alkohol umkrystallisirt, Schmp. 85°, leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

0.1479 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.4954 g CO_2, 0.1098 g H_2O.

$C_{25}H_{26}$. Ber. C 92.02, H 7.97.
Gef. » 91.35, » 8.24.

Durch Einwirkung von Brom (1 Mol.) auf diese in Schwefelkohlenstoff gelöste Verbindung entsteht das:

10-Monobrom-9-phenyl-9-amyl-anthracenbihydrür,

$$C_6H_4 <^{CHBr}_{\;C\;} > C_6H_4 \, ; \quad C_6H_5 > C < C_5H_{11}$$

Das Brom ist in diesem Körper so leicht beweglich, dass schon beim Umkrystallisiren aus Ligroïn leicht geringe Zersetzung unter Bromaustritt stattfindet. Die farblosen Krystalle vom Schmp. 134—137° sind in Benzol leicht, in Ligroïn schwerer löslich.

0.2179 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.5828 g CO_2, 0.1283 g H_2O. — 0.1812 g Sbst. (neu dargest.): 0.4883 g CO_2, 0.1147 g H_2O. — 0.1692 g Sbst.: 0.0805 g AgBr.

$C_{25}H_{25}Br$. Ber. C 74.07, H 6.17, Br 19.75.
Gef. » 72.92, 73.51, » 6.56, 7.00, » 20.21.

Wie beim Monobromdiphenylanthracenbihydrür[1]) gelingt es auch hier nicht, das zweite mesoständige Wasserstoffatom durch Brom zu ersetzen.

Zur Einführung einer zweiten Amylgruppe in den Anthracenkern wurde die Grignard'sche Reaction angewendet.

9.10-Dioxy-9.10-diamyl-anthracenbihydrür, $C_6H_4 < \frac{(HO)(C_5H_{11})C}{(HO)(C_5H_{11})C} > C_6H_4$.

Die ätherische Lösung von Amylmagnesiumbromid (4 Mol.) wirkt auf die ätherische Amyloxanthranollösung (1 Mol.) heftig ein. Die

[1]) Diese Berichte 38, 1800 [1905].

anfangs roth gefärbte Lösung wird zwei Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, nimmt dabei schön grüne Fluorescenz an und wird schliesslich grünlich weiss und dickflüssig. Die Magnesiumverbindung wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und ausgeäthert. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine weisse Krystallmasse, welche aus Benzol und Ligroïn farblose Krystalle vom Schmp. 170—174° ergiebt, die in Benzol leicht, in Alkohol und in Ligroïn schwer löslich sind. Die Lösungen zeigen blaue Fluorescenz. Ausbeute 90 pCt.

0.1793 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.5382 g CO_2, 0.1568 g H_2O. — 0.2049 g Sbst. (neu dargestellt): 0.6146 g CO_2, 0.1665 g H_2O.

$C_{24}H_{32}O_2$. Ber. C 81.82, H 9.09.
Gef. » 81.86, 81.79, » 9.65, 9.02.

Concentrirte heisse Schwefelsäure färbt schön roth, das dabei voraussichtlich entstehende innere Condensationsproduct konnte jedoch nicht gewonnen werden.

Durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser entsteht:

9.10-Diamylen-anthracenbihydrür, $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C{=}C_5H_{10}}{C{=}C_5H_{10}}{>}C_6H_4$.

Zu in Eisessig gelöstem Dioxydiamylanthracenbihydrür wird in der Kälte tropfenweise concentrirte Schwefelsäure zugesetzt. Die Lösung färbt sich erst roth, wird dann trübe und scheidet ein Oel ab, welches alsbald erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man die Verbindung in gelben Prismen, Schmp. 103—108°, die in allen organischen Lösungsmitteln mit blauer Fluorescenz löslich sind.

0.1770 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.5891 g CO_2, 0.1417 g H_2O.

$C_{24}H_{28}$. Ber. C 91.14, H 8.86.
Gef. » 90.79, » 8.98.

In Schwefelkohlenstofflösung werden genau 2 Mol. Brom augenblicklich entfärbt, hierbei tritt jedoch auch Bromwasserstoffentwickelung ein, sodass das Additionsproduct nicht rein erhalten werden konnte.

Die Reduction des Dioxydiamylanthracenbihydrürs führt auffallender Weise nur bis zum:

9.10-Diamyl-anthracen, $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C{-}C_5H_{11}}{\vdots \atop C{-}C_5H_{11}}{>}C_6H_4$.

Die Reduction wird ausgeführt durch 5—10 Min. langes Kochen mit dem zehnfachen Gewicht Jodwasserstoff (spec. Gewicht 1.96). Das Product wird aus Alkohol umkrystallisirt und stellt gelblich grüne Nadeln dar, Schmp. 132—137°, in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1729 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.5738 g CO_2, 0.1500 g H_2O. — 0.1810 g Sbst. (neu dargest.): 0.6003 g CO_2, 0.1547 g H_2O.

$C_{24}H_{30}$. Ber. C 90.57, H 9.43.

Gef. » 90.51, 90.44, » 9.63, 9.50.

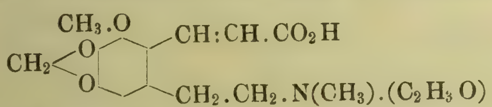
Im Gegensatz zum Anthracen ist es sehr schwer zum betr. Anthracenbihydrür reducirbar, selbst nach 3-stündigem Kochen mit Jodwasserstoff (spec. Gewicht 1.96) und rothem Phosphor war das Diamylanthracen noch unverändert.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

511. Wilh. Ahlers: Ueber Acetyl-hydrocotarninessigsäure.

(Eingegangen am 31. Juli 1905.)

Für die 1887 von Bowman[1]) dargestellte Acetylhydrocotarninessigsäure hat C. Liebermann neuerdings die Constitutionsformel:



aufgestellt. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. C. Liebermann[2]) habe ich versucht, weitere Beweise für die Richtigkeit dieser Formel zu gewinnen. Die Anwesenheit der doppelten Bindung liess sich in der That durch Anlagerung von Brom und von Wasserstoff, sowie durch Oxydation mit Kaliumpermanganat beweisen. Letztere Oxydation führte, der angenommenen Formel ganz entsprechend, zum Acetylcotarnin, das ich dann auch aus Cotarnin und Essigsäureanhydrid direct darstellen konnte.

Vom Acetylcotarnin aus konnte ich durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wieder Acetylhydrocotarninessigsäure darstellen.

Aus Benzoylcotarnin[3]) erhält man mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat die analoge Benzoylhydrocotarninessigsäure,

$$CH_2O_2:C_6H(OCH_3)<\begin{matrix}CH:CH.CO_2H\\CH_2.CH_2.N(CH_3)(C_7H_5O)\end{matrix}.$$

Das schon von Bowman durch Kochen von Acetylhydrocotarninessigsäure mit verdünnter Salzsäure erhaltene entacetylirte Salz von der Formel $C_{14}H_{17}NO_5, HCl$ habe ich ferner dadurch als salzsaure

[1]) Bowman, diese Berichte 20, 2431 [1887].
[2]) Liebermann, diese Berichte 37, 211 [1904].
[3]) Roser, Ann. d. Chem. 254, 335.

Hydrocotarninessigsäure genauer gekennzeichnet, dass ich den daraus erhaltenen Methylester durch Behandlung mit Jodmethyl in das Jodmethylat des Methylhydrocotarninessigsäuremethylesters überführte.

Hydrocotarninessigsäure,

$$CH_2O_2:C_6H(OCH_3)<\begin{matrix}CH:CH.CO_2H\\ CH_2.CH_2.NH.CH_3\end{matrix},$$

wird aus dem von Bowman dargestellten Chlorhydrat durch Silberoxyd gewonnen. Nach Fällung des gelösten Silbers mit Schwefelwasserstoff erhält man beim Eindampfen des Filtrats die Säure krystallinisch. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser. Schmp. 116°.

0.1630 g Sbst.: 0.3579 g CO_2, 0.0961 g H_2O. — 0.1837 g Sbst.: 8 ccm N (22.5°, 769.5 mm).

$C_{14}H_{17}NO_5$. Ber. C 60.20, H 6.09, N 5.02.
Gef. » 59.88, » 6.61, » 4.98.

Hydrocotarninessigsäure-methylester,

$$CH_2O_2:C_6H(OCH_3)<\begin{matrix}CH:CH.CO_2CH_3\\ CH_2.CH_2.NH.CH_3\end{matrix},$$

wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Hydrocotarninessigsäure erhalten. Nach Entfernung des Alkohols wird die salzsaure, wässrige Lösung alkalisch gemacht, abgekühlt und mit Aether ausgeschüttelt. Anfangs ölig, erstarrt der Ester in der Kälte; aus Methylalkohol umkrystallisirt, schmilzt er bei 63°.

0.1814 g Sbst.: 0.4082 g CO_2, 0.1097 g H_2O.

$C_{15}H_{19}NO_5$. Ber. C 61.43, H 6.49.
Gef. » 61.37, » 6.78.

Sein Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{19}NO_5.HCl)_2PtCl_4$, bildet einen gelben, flockigen Niederschlag, der sich gegen 90° zersetzt, ohne zu schmelzen.

0.2010 g Sbst.: 0.0388 g Pt.

$C_{30}H_{40}N_2O_{10}PtCl_6$. Ber. Pt 19.58. Gef. Pt 19.30.

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf den Ester erhält man das

Jodmethylat des Methyl-hydrocotarninessigsäure-methylesters, $CH_2O_2:C_6H(OCH_3)<\begin{matrix}CH:CH.CO_2CH_3\\ CH_2.CH_2.N(CH)_3J\end{matrix}$.

Von gleichzeitig gebildetem Jodhydrat wird es durch Wasser, in welchem das letztere Salz leichter löslich ist, getrennt. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, erhält man das Jodmethylat in schwach gelblich gefärbten Krystallen vom Schmp. 119°.

0.1920 g Sbst.: 0.3168 g CO_2, 0.0990 g H_2O. — 0.1824 g Sbst.: 0.0942 g AgJ.

$C_{17}H_{24}NO_5J$. Ber. C 45.43, H 5.35, J 28.29.
Gef. » 44.91, » 5.78, » 27.90.

Acetyl-hydrocotarninessigsäure-dibromid,

$$CH_2O_2:C_6H(OCH_3)<\begin{matrix}CHBr.CHBr.CO_2H\\CH_2.CH_2.N(CH_3).(C_2H_3O)\end{matrix}.$$

Acetylhydrocotarninessigsäure wird in Eisessig gelöst und mit einer Lösung von Brom in Eisessig bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Nach längerem Stehen scheidet sich das Bromid als gelber Niederschlag aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es in weissen, glänzenden Krystallen vom Schmp. 188°. In Soda löslich, wird es daraus durch Säuren wieder gefällt.

0.1974 g Sbst.: 0.2885 g CO_2, 0.0706 g H_2O. — 0.1630 g Sbst.: 0.1266 g AgBr.

$C_{16}H_{19}Br_2NO_6$. Ber. C 39.92, H 3.95, Br 33.26.
Gef. » 39.86, » 4.01, » 33.06.

Der Methylester, $C_{17}H_{21}Br_2NO_6$, wird erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung des Bromids. Aus Methylalkohol und Wasser umkrystallisirt, schmilzt er bei 121°.

0.1808 g Sbst.: 0.2745 g CO_2, 0.0741 g H_2O. — 0.1642 g Sbst.: 0.1240 g AgBr.

$C_{17}H_{21}Br_2NO_6$. Ber. C 41.21, H 4.24, Br 32.32.
Gef. » 41.41, » 4.59, » 32.11.

Dihydro-acetyl-hydrocotarninessigsäure,

$$CH_2O_2:C_6H(OCH_3)<\begin{matrix}CH_2.CH_2.CO_2H\\CH_2.CH_2.N(CH_3)(COCH_3)\end{matrix}.$$

Acetylhydrocotarninessigsäure wird in verdünntem Alkali gelöst und mit der 200-fachen Menge 3-procentigen Natriumamalgams versetzt. Das Reactionsproduct wird durch Salzsäure aus der alkalischen Lösung abgeschieden. Zum Unterschied vom Ausgangsmaterial entfärbt es alkalische Permanganatlösung erst nach längerem Stehen. Gereinigt durch Lösen in Soda und Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure. Im Ueberschuss von Säure löslich, ebenso in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Schmp. 176°.

0.1924 g Sbst.: 0.4169 g CO_2, 0.1166 g H_2O

$C_{16}H_{21}NO_6$. Ber. C 59.44, H 6.35.
Gef. » 59.09, » 6.79.

Acetylcotarnin, $CH_2O_2:C_6H(OCH_3)<\begin{matrix}CHO\\CH_2.CH_2.N(CH_3)(C_2H_3O)\end{matrix}$, aus Acetyl-hydrocotarninessigsäure.

Möglichst fein vertheilte Acetylhydrocotarninessigsäure (5 g) wird in Soda gelöst und mit Wasser (500 ccm) verdünnt. Dazu wird allmählich eine 4-procentige Lösung von Permanganat (5 g) gegeben. Die vom Braunstein getrennte, angesäuerte Flüssigkeit wird eingedampft, und beim Erkalten scheidet sich das Acetylcotarnin krystalli-

nisch ab. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in heissem Wasser. Schmp. 146°.

0.1914 g Sbst.: 0.4199 g CO_2, 0.1084 g H_2O. — 0.1868 g Sbst.: 8.7 ccm N (20°, 751.8 mm).

$C_{14}H_{17}NO_5$. Ber. C 60.22, H 6.09, N 5.02.
Gef. » 59.83, » 6.35, » 5.27.

Dieselbe Verbindung lässt sich auch direct aus Cotarnin und Essigsäureanhydrid erhalten, wenn man den Bowman'schen Versuch zur Herstellung der Acetylhydrocotarninessigsäure so abändert, dass man trocknes Cotarnin mit wenig Essigsäureanhydrid zum Brei verreibt, wobei nach einiger Zeit starke Erwärmung eintritt. Nach 24-stündigem Stehen wird die zähflüssige Masse mit Wasser erwärmt und dadurch gelöst. Auf Zusatz von überschüssiger Soda — die Cotarnin und Acetylhydrocotarninessigsäure nicht fällt — scheidet sich das Acetylcotarnin als flockiger Niederschlag aus; gereinigt durch Umkrystallisiren aus Alkohol, leicht löslich in Alkohol, schwerer in heissem Wasser und Säuren. Schmp. 146°.

0.1884 g Sbst.: 0.4169 g CO_2, 0.1062 g H_2O. — 0.2015 g Sbst.: 9.5 ccm N (20°, 765.7 mm).

$C_{14}H_{17}NO_5$. Ber. C 60.22, H 6.09, N 5.02.
Gef. » 60.36, » 6.32, » 5.43.

Das Acetyl-cotarnin-oxim,

$$CH_2O_2:C_6H(OCH_3)<^{CH:N.OH}_{CH_2.CH_2.N(CH_3)(COCH_3)},$$

wird durch 3-stündiges Erwärmen von Acetylcotarnin mit Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung erhalten. Nach dem Verdunsten des Alkohols wird die zurückbleibende Masse mit Wasser versetzt und das hierbei ungelöst bleibende Oxim aus Alkohol umkrystallisirt; löslich in Natronlauge, wird es daraus durch Säuren wieder gefällt. Schmp. 156°.

0.1920 g Sbst.: 0.4034 g CO_2, 0.1109 g H_2O. — 0.2028 g Sbst.: 16.9 ccm N (20°, 765.6 mm).

$C_{14}H_{18}N_2O_5$. Ber. C 57.14, H 6.12, N 9.52.
Gef. » 57.30, » 6.48, » 9.60.

Acetyl-hydrocotarninessigsäure aus Acetyl-cotarnin.

Acetylcotarnin wird mit der gleichen Menge Natriumacetat und der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 100—120° erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit dem 4-fachen Volumen Wasser versetzt und ¼ Stunde gekocht. Beim Erkalten scheidet sich die Acetylhydrocotarninessigsäure aus. Umkrystallisirt aus Essigsäure, löslich in Alkohol, Alkalien und kochender Säure. Schmp. 201°.

0.1804 g Sbst : 0.3969 g CO_2, 0.1066 g H_2O.

$C_{16}H_{19}NO_6$. Ber. C 59.81, H 5.92.
Gef. » 60.00, » 6.62

Die Identität der so erhaltenen Verbindung mit Bowman's Acetylhydrocotarninessigsäure habe ich ferner durch Herstellung des Aethylesters, $C_{18}H_{23}NO_6$, nachgewiesen, der richtig bei 113° schmilzt.

0.1792 g Sbst.: 0.4084 g CO_2, 0.1122 g H_2O.

$C_{18}H_{23}NO_6$. Ber. C 61.89, H 6.59.
Gef. » 62.16, » 7.01.

Auch das Silbersalz, $C_{16}H_{18}NO_6Ag$, zeigte dieselben Eigenschaften wie das von Bowman dargestellte.

0.1752 g Sbst.: 0.0442 g Ag.

$C_{16}H_{18}NO_6Ag$. Ber. Ag 25.16. Gef. Ag 25.26.

Die Benzoyl-hydrocotarninessigsäure,

$$CH_2O_2:C_6H(OCH_3)<\begin{matrix}CH:CH.CO_2H\\CH_2.CH_2.N(CH_3)(COC_6H_5)\end{matrix},$$

wird aus Benzoylcotarnin durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in der gleichen Weise gewonnen wie die entsprechende Acetylverbindung; krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, löslich in Soda

0.1844 g Sbst.: 0.4465 g CO_2, 0.0970 g H_2O. — 0.2022 g Sbst.: 7.4 ccm N (24°, 763.8 mm).

$C_{21}H_{21}NO_6$. Ber. C 65.78, H 5.48, N 3.66.
Gef. » 66.04, » 5.89, » 4.03.

Aus dem Silbersalz und Jodäthyl resultirt der Benzoyl-hydrocotarninessigsäure-äthylester, $C_{23}H_{25}NO_6$. Aus der alkoholischen Lösung durch Wasser als Oel gefällt, das in der Kälte erstarrt. Schmp. 81°.

0.2040 g Sbst.: 0.5036 g CO_2, 0.1167 g H_2O.

$C_{23}H_{25}NO_6$. Ber. C 67.15, H 6.08.
Gef. » 67.32, » 6.41.

Das benzoyl-hydrocotarninessigsaure Silber,

$$CH_2O_2:C_6H(OCH_3)<\begin{matrix}CH:CH.CO_2Ag\\CH_2.CH_2.N(CH_3)(COC_6H_5)\end{matrix},$$

wird aus der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes durch Silbernitrat als weisser Niederschlag gefällt.

0.2142 g Sbst.: 0.0467 g Ag.

$C_{21}H_{20}NO_6Ag$. Ber. Ag 22.04. Gef. Ag 21.80.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

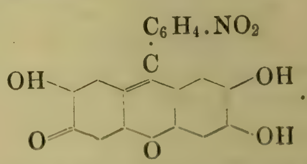
512. E. Heintschel: Zur Condensation des Oxy-hydrochinons mit Aldehyden.

(Eingegangen am 31. Juli 1905.)

C. Liebermann und S. Lindenbaum[1]) haben gezeigt, dass man durch Condensation von 2 Mol. Oxyhydrochinon mit 1 Mol. eines Aldehyds zu beizenziehenden Farbstoffen der Fluorongruppe gelangt, die durch ihre Neigung, Sulfate zu bilden, ausgezeichnet sind. Bei Anwendung von Salicylaldehyd beobachteten sie weiter ein interessantes Nebenproduct, welches durch Zusammentreten von je 1 Mol. beider Componenten zu einem Dioxyxanthen zu Stande kommt. Auf Veranlassung von Hrn. Geheimrath Liebermann habe ich diese Untersuchung fortgeführt.

Nachdem ich an einigen Substitutionsproducten des Benzaldehyds den gleichen Verlauf der Reaction festgestellt hatte, schien es wünschenswerth, das Verhalten des Oxyhydrochinons gegen einen Körper, der zwei Mal die Aldehydgruppe enthält, zu prüfen. Es ergab sich, dass der als Beispiel gewählte Terephtalaldehyd mit beiden Aldehydgruppen an der Reaction theilnimmt, sodass 1 Mol. desselben auf 4 Mol. Oxyhydrochinon einwirkt. In Folge des vergrösserten Moleküls unterscheidet sich der erhaltene Farbstoff durch die complicirte Zusammensetzung seines Sulfats und seine enorme Schwerlöslichkeit charakteristisch von den übrigen Fluoronen, nicht aber in der Nuance seiner Färbungen. Weiter wurden substituirte Salicylaldehyde untersucht, namentlich im Hinblick auf die oben erwähnte Nebenreaction. Diese konnte nicht beim 5-Nitrosalicylaldehyd, wohl aber beim Brom- und Dibrom-Salicylaldehyd nachgewiesen werden. Es ergab sich ferner die unerwartete Thatsache, dass bei der Condensation der Bromsalicylaldehyde mit Oxyhydrochinon leicht ein Theil des Broms entfernt wird. Aus diesem Grunde wurde das Verhalten der Bromsalicylaldehyde selbst in gleicher Richtung geprüft. Für die folgenden Verbindungen wird in Betreff der Constitution, der Stellungsbezeichnung und der Methode der Analyse auf die Abhandlungen von Liebermann und Lindenbaum verwiesen.

9-Phenyl-3'-nitro-2.3.7-trioxy-fluoron,



3 g *m*-Nitrobenzaldehyd (1 Mol.) und 5 g Oxyhydrochinon (2 Mol.) werden unter gelindem Erwärmen in einem Gemisch von 30 ccm Al-

[1]) Diese Berichte 37, 1175, 2728 [1904].

kohol, 30 ccm Wasser und 5 g concentrirter Schwefelsäure gelöst. Aus der filtrirten Lösung beginnt bei ruhigem Stehen nach einigen Tagen die Ausscheidung des Sulfats, die aber erst nach einigen Wochen beendet ist. Ausbeute hier, wie bei den folgenden Ansätzen, bis zu 3/4 vom Gewicht der Ausgangsmaterialien.

Das Sulfat bildet braune, metallglänzende Nädelchen.

0.2095 g vacuumtrockner Sbst. verloren bei 110° 0.0078 g H_2O. — 0.2258 g vacuumtrockner Sbst.: 0.1086 g H_2SO_4, 0.1698 g $C_{19}H_{11}NO_7$.

$C_{19}H_{11}O_7N.H_2SO_4 + H_2O$. Ber. H_2O 3.74, H_2SO_4 20.37, $C_{19}H_{11}O_7N$ 75.89.
Gef. » 3.29, » 20.23, » 75.19.

Der freie Farbstoff wurde durch Lösen des Sulfats in heissem Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure und Fällen mit siedendem Wasser in kleinen, metallglänzenden, rothbraunen Prismen erhalten. Unlöslich in Benzol, Ligroïn, schwer in Eisessig, Alkohol, Aceton mit gelbgrüner Fluorescenz. In Alkalien mit blaurother Farbe löslich. Schmelzpunkt, wie der der folgenden Fluorone, über 300°.

0.1548 g bei 110° getrockneter Sbst.: 0.3527 g CO_2, 0.0503 g H_2O. — 0.1779 g Sbst.: 6.4 ccm N (21°, 759 mm).

$C_{19}H_{11}O_7N$. Ber. C 62.46, H 3.29, N 3.84.
Gef. » 62.14, » 3.61, » 4.09.

Die Acetylverbindung krystallisirt aus Alkohol in orangegelben Nadeln vom Schmp. 184°.

0.1905 g Sbst.: 4.4 ccm N (17°, 762 mm).

$C_{25}H_{17}O_{10}N$. Ber. N 2.74. Gef. N 2.69.

9-Phenyl-3'-brom-2.3.7-trioxy-fluoron, $C_{19}H_{11}O_5Br$.

Angewandt: 8 g *m*-Brombenzaldehyd, 12 g Oxyhydrochinon, 80 ccm Alkohol, 80 ccm Wasser, 15 g concentrirte Schwefelsäure.

Sulfat: Braune, schwach metallglänzende Nädelchen.

0.2696 g vacuumtrockner Sbst. verloren bei 110° 0.0238 g H_2O. — 0.2458 g bei 110° getrockneter Sbst.: 0.1136 g $BaSO_4$, 0.1902 g $C_{19}H_{11}O_5Br$.

$C_{19}H_{11}O_5Br.H_2SO_4 + 3H_2O$. Ber. H_2O 8.80. Gef. H_2O 8.83.
$C_{19}H_{11}O_5Br.H_2SO_4$. Ber. H_2SO_4 19.72, $C_{19}H_{11}O_5Br$ 80.28.
Gef. » 19.64, » 77.38.

Der freie Farbstoff bildet ziegelrothe, cantharidenglänzende Prismen. Er gleicht in seinem übrigen Verhalten dem vorher beschriebenen.

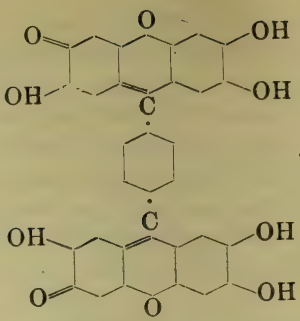
0.1858 g Sbst.: 0.3857 g CO_2, 0.0492 g H_2O. — 0.1932 g Sbst.: 0.0898 g AgBr.

$C_{19}H_{11}O_5Br$. Ber. C 56.89, H 2.76, Br 20.05.
Gef. » 56.62, » 2.94, » 19.83.

Die Acetylverbindung des Bromtrioxyfluorons krystallisirt aus Benzol-Ligroïn in bräunlichen Nadeln, die bei 242° schmelzen.

0.1806 g Sbst.: 0.0684 g AgBr.

$C_{25}H_{17}O_8Br$. Ber. Br 15.24. Gef. Br 15.03.



p-Phenylen-*bis*-2.3.7-trioxy-fluoron,

Angewandt: 2.4 g Terephtalaldehyd, 8.8 g Oxyhydrochinon, 24 ccm Wasser, 48 ccm Alkohol, 5 g concentrirte Schwefelsäure.

Das in dunkelbraunen, mikroskopischen Nädelchen auskrystallisirende Sulfat zeigt eine von den übrigen abweichende Zusammensetzung.

0.1933 g vacuumtrockner Sbst. verloren bei 110° 0.0149 g H_2O. — 0.1784 g bei 110° getrockneter Sbst.: 0.0458 g $BaSO_4$, 0.1566 g $C_{32}H_{18}O_{10}$.

$3C_{32}H_{18}O_{10}.2H_2SO_4 + 9H_2O$. Ber. H_2O 7.92. Gef. H_2O 7.71.

$3C_{32}H_{18}O_{10}.2H_2SO_4$. Ber. H_2SO_4 10.49, $C_{32}H_{18}O_{10}$ 89.59.

Gef. » 10.82, » 87.78.

Der geringe Ueberschuss an Schwefelsäure wird durch als Baryumsalz niedergerissenen, schwer auswaschbaren Farbstoff bedingt.

Die Darstellung des Fluorons aus dem Sulfat ist wegen der grossen Schwerlöslichkeit desselben nach der gewöhnlichen Methode sehr unbequem. Bei irgend erheblichen Mengen zerlegt man das Sulfat zweckmässig durch mehrfaches Auskochen mit Wasser und Alkohol. In jedem Fall erhält man dunkelbraune, undeutliche, mikroskopische Nädelchen. Nur in siedendem Nitrobenzol etwas löslich.

0.1735 g Sbst.: 0.4328 g CO_2, 0.0518 g H_2O.

$C_{32}H_{18}O_{10}$. Ber. C 68.33, H 3.20.

Gef. » 68.03, » 3.36.

Der Farbstoff löst sich auch bei längerem Kochen mit einem grossen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid nur wenig auf. Die in kaltem, verdünntem Alkali unlösliche Acetylverbindung bildet ein braunes, krystallinisches Pulver, das bei 300° noch nicht schmilzt. Zur Analyse aus Nitrobenzol umkrystallisirt und mit Alkohol gewaschen.

0.1853 g Sbst.: 0.4228 g CO_2, 0.0619 g H_2O.

$C_{44}H_{30}O_{16}$. Ber. C 62.41, H 3.55.

Gef. » 62.23, » 3.71.

9-Phenyl-5'-nitro-2.3.7.2'-tetraoxy-fluoron, $C_{19}H_{11}O_8N$.

Angewandt: 6 g 5-Nitrosalicylaldehyd, 10 g Oxyhydrochinon, 60 ccm Alkohol, 60 ccm Wasser, 10 g concentrirte Schwefelsäure.

Sulfat: Braune, auch unter dem Mikroskop einheitliche Nädelchen.

0.2439 g vacuumtrockner Sbst. verloren bei 110° 0.0176 g H_2O. — 0.2263 g bei 110° getrockneter Sbst.: 0.1022 g $BaSO_4$, 0.1753 g $C_{19}H_{11}O_8N$.

$C_{19}H_{11}O_8N.H_2SO_4 + 2H_2O$. Ber. H_2O 6.99. Gef. H_2O 7.21.

$C_{19}H_{11}O_8N.H_2SO_4$. Ber. H_2SO_4 21.46, $C_{19}H_{11}O_8N$ 79.50.
Gef. » 20.98, » 77.47.

Den freien Farbstoff erhält man in prachtvollen, cantharidenglänzenden Prismen oder Würfeln; er ist ebenso wie die folgenden Farbstoffe leichter löslich als die Trioxyfluorone.

0.1937 g Sbst.: 0.4244 g CO_2, 0.0512 g H_2O. — 0.1637 g Sbst.: 5.7 ccm N (22°, 758 mm).

$C_{19}H_{11}O_8N$. Ber. C 59.84, H 2.89, N 3.67.
Gef. » 59.76, » 2.94, » 3.93.

Die zugehörige Acetylverbindung krystallisirt aus schwach verdünntem Eisessig in orangerothen Nadeln, die bei 193° schmelzen.

0.1923 g Sbst.: 4.7 ccm N (20°, 768 mm).

$C_{27}H_{19}O_{12}N$. Ber. N 2.55. Gef. N 2.83.

5-Brom-salicylaldehyd und Oxy-hydrochinon.

Angewandt: 8 g 5-Bromsalicylaldehyd, 10 g Oxyhydrochinon, 80 ccm Wasser, 100 ccm Alkohol, 15 g concentrirte Schwefelsäure.

Sulfat: Prachtvolle, hellrothe Säulen mit blauem Oberflächenglanz, in geringer Menge mit farblosen Blättchen durchsetzt. Die letzteren entfernt man nach kurzem Trocknen der Reactionsmasse durch Ausziehen mit Aether. Das aus dem zurückbleibenden Sulfat erhaltene Fluoron hat wie die Analyse zeigt bei seiner Bildung zugleich Brom verloren.

0.1937 g Sbst.: 0.0455 g AgBr. — 0.1812 g Sbst.: 0.0711 g AgBr.

$C_{19}H_{11}O_6Br$. Ber. Br 19.28. Gef. Br 14.29, 16.72.

Von einer Analyse des Sulfats wurde unter diesen Umständen abgesehen.

Aus diesem Farbstoff erhält man unter völliger Entfernung des Broms ein einheitliches Product durch ca. 3-stündiges Kochen mit Zinkstaub, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Es ist als 9-Phenyl-2.3.6.7.2'-pentaacetoxy-xanthen zu bezeichnen. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich lösliches, weisses Krystallpulver, das bei 196° schmilzt. Derselbe Körper entsteht durch reducirende Acetylirung aus dem von C. Liebermann und S. Lindenbaum dargestellten (l. c.) 9-Phenyl-2.3.7.2'-tetraoxyfluoron wodurch seine Constitution gesichert ist.

0.1986 g Sbst.: 0.4607 g CO_2, 0.0764 g H_2O. — 0.1761 g Sbst.: 0.4142 g CO_2, 0.0749 g H_2O.

$C_{29}H_{24}O_{11}$. Ber. C 63.50, H 4.38.
Gef. » 63.27, 63.76, » 4.27, 4.72.

Die oben erwähnte ätherische Lösung des farblosen Nebenproductes ist durch aufgenommene Mutterlauge gelb gefärbt. Aus der mit etwas Thierkohle behandelten Lösung erhält man beim Verdunsten schwach bräunlich gefärbte Blättchen, die an der Luft beim Trocknen nur geringe Beständigkeit zeigen. Sie wurden deshalb in die Acetylverbindung übergeführt. Farblose, federförmige Krystalle vom Schmp. 146°. Ziemlich löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Benzol, unlöslich in Ligroïn. Der Analyse nach liegt das erwartete 7-Brom-2.3-diacetoxy-xanthen vor. Eine nähere Charakterisirung wurde durch die sehr geringe Ausbeute (0.2—0.3 g) verhindert.

0.1694 g Sbst.: 0.3355 g CO_2, 0.0546 g H_2O. — 0.1988 g Sbst.: 0.0976 g AgBr.

$C_{17}H_{13}O_5Br$. Ber. C 54.11, H 3.45, Br 21.22.
Gef. » 54.03, » 3.58, » 20.53.

3.5-Dibrom-salicylaldehyd und Oxy-hydrochinon.

Angewandt: 6.5 g 3.5-Dibromsalicylaldehyd, 7.2 g Oxyhydrochinon, 65 ccm Wasser, 80 ccm Alkohol und 12 g concentrirte Schwefelsäure.

Sulfat: Schöne, dichroïtische, blaurothe Säulen, durchsetzt von farblosen Blättchen. Trennung wie oben. Das Fluoron hat das eine Bromatom fast völlig verloren.

0.1993 g Sbst.: 0.1027 g AgBr.

$C_{19}H_{10}O_6Br_2$. Ber. Br 32.37.
$C_{19}H_{11}O_6Br$. » » 19.25. Gef. Br 21.93.

Zur Sicherheit wurde der als Ausgangscomponente angewandte 3.5-Dibromsalicylaldehyd analysirt.

0.1861 g vacuumtrockne Sbst.: 0.2491 g AgBr.

$C_7H_4Br_2O_2$. Ber. Br 57.14. Gef. Br 56.96.

Aus dem rohen Farbstoff erhält man durch völlige Entfernung des labilen Halogenatoms mit Zinkstaub, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid wie oben das bei 210° schmelzende 9-Phenyl-3'-brom-2.3.6.7.2'-pentaacetoxy-xanthen.

0.2052 g Sbst.: 0.4163 g CO_2, 0.0715 g H_2O. — 0.1786 g Sbst.: 0.0520 g AgBr.

$C_{29}H_{23}O_{11}Br$. Ber. C 55.50, H 3.67, Br 12.76.
Gef. » 55.33, » 3.87, » 12.43.

Das aus der ätherischen Lösung wie beim 5-Bromsalicylaldehyd isolirte und acetylirte Nebenproduct zeigt gleichfalls nicht die erwartete Zusammensetzung $C_{17}H_{12}O_5Br_2$, sondern enthält ein Bromatom weniger. Ausbeute sehr gering.

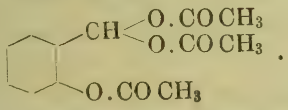
0.1802 g Sbst.: 0.3551 g CO_2, 0.0643 g H_2O — 0.1869 g Sbst.: 0.0937 g AgBr.

$C_{17}H_{12}O_5Br_2$. Ber. C 44.74, H 2.63, Br 35.09.
$C_{17}H_{13}O_5Br$. » » 54.11, » 3.45, » 21.22.
Gef. » 53.74, » 3.91, » 21.29.

Gegen die Auffassung des Körpers als Bromdiacetoxyxanthen spricht ausser dem auffallend hohen Schmelzpunkt, 242—243°, der Umstand, dass die Substanz bei längerer, reducirender Acetylirung einen halogenfreien, bei 184° schmelzenden Körper liefert, der mit dem event. zu erwartenden Diacetoxyxanthen von C. Liebermann und S. Lindenbaum (Schmp. 110°) nicht identisch ist.

Die beobachtete, leichte Austauschbarkeit des Halogens in den Derivaten der Bromsalicylaldehyde leitete dazu, das Verhalten der Bromsalicylaldehyde selbst unter gleichen Bedingungen zu prüfen.

3 g 5-Bromsalicylaldehyd werden mit 3 Theilen Natriumacetat, ca. 30 Theilen Essigsäureanhydrid und 4—5 Theilen allmählich zugegebenem Zinkstaub unter Rückfluss gekocht. Schon nach kurzer Zeit lässt sich in einer mit Wasser aufgekochten und filtrirten Probe durch Silbernitratlösung das Halogen nachweisen. Die vollständige Durchführung des Versuchs erfordert aber 10—12-stündiges Kochen. Das bisweilen schwierig zur Krystallisation zu bringende Reactionsproduct ist halogenfrei und identisch mit einem schon bekannten, von Perkin[1]) und Barbier[2]) beschriebenen Körper vom Schmp. 101°, der nach moderner Nomenclatur als Acetylsalicylaldehyd-diacetat zu bezeichnen wäre.



0.2017 g vacuumtrockne Sbst.: 0.4329 g CO_2, 0.0954 g H_2O.
$C_{13}H_{14}O_6$. Ber. C 58.65, H 5.26.
Gef. » 58.49, » 5.26.

Unterwirft man den 3.5-Dibromsalicylaldehyd etwa 8 Stunden der gleichen Behandlung, so resultirt das 3-Brom-acetylsalicylaldehyd-diacetat; aus verdünntem Alkohol krystallisirt, bei 134° schmelzende Prismen.

0.1892 g vacuumtrockne Sbst.: 0.3131 g CO_2, 0.0662 g H_2O. — 0.2131 g Sbst.: 0.1141 g AgBr.
$C_{13}H_{13}O_6Br$. Ber. C 45.22, H 3.77, Br 23.19.
Gef. » 45.13, » 3.89, » 22.81.

In den gebromten Salicylaldehyden ist daher das eine der Bromatome auffallend leicht beweglich.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

1) Ann. d. Chem. 148, 205 [1868]. 2) Bull. soc. chim. 33, 55.

513. Alexander Ellinger: Ueber die Constitution der Indolgruppe im Eiweiss.
II. Mittheilung: Synthese der Indol-*Pr*-3-propionsäure (Nencki's Skatolessigsäure).

[Aus dem Univ.-Laborat. für med. Chemie und experimentelle Pharmakologie.]

(Eingegangen am 3. August 1905.)

Im vorigen Jahre habe ich gezeigt[1]), dass die bei der Fäulniss des Tryptophans und weiterhin der Eiweisskörper aufgefundene, von E. und H. Salkowski[2]) entdeckte Säure, welche bis dahin als Skatolcarbonsäure bezeichnet worden war, mit der synthetisch dargestellten Indol-*Pr*-3-essigsäure identisch ist. Die von Hopkins und Cole[3]) angenommene Formel des Tryptophans musste danach eine Aenderung erleiden, und ich bezeichnete von den vier nunmehr in Betracht kommenden Constitutionsformeln die unter III angeführte:

$$C_6H_4{<}\overset{C.CH(COOH).CH_2.NH_2}{\underset{NH}{>}}CH$$

als die wahrscheinlichste, weil sie die von mir beobachtete[4]) Entstehung der Kynurensäure aus Tryptophan im Thierkörper am einfachsten zu erklären schien. Inzwischen habe ich die Berechtigung meiner Annahme weiter zu prüfen gesucht durch Feststellung der Constitution der sogenannten Skatolessigsäure von Nencki[5]), für welche die Formeln:

$$\text{I.}\ C_6H_4{<}\overset{C.CH_2.CH_2.COOH}{\underset{NH}{>}}CH \quad \text{und} \quad \text{II.}\ C_6H_4{<}\overset{C.CH(COOH).CH_3}{\underset{NH}{>}}CH$$

möglich waren.

Gegen die Formel II sprach die mir von Hrn. Prof. Hopkins freundlichst mitgetheilte Thatsache, dass die Nencki'sche Säure, obwohl sie durch Mikroorganismen aus dem optisch-activen Tryptophan gewonnen war, sich als optisch-inactiv erwies. Meine eigenen Versuche mit der aus Tryptophan durch anaërobe Fäulniss gewonnenen Säure bestätigten den Befund von Hopkins, und es gelang mir auch nicht, durch Darstellung des Cinchoninsalzes zu einer optisch-activen Substanz zu gelangen.

---

[1]) Diese Berichte 38, 1801 [1905].

[2]) Diese Berichte 13, 189, 2217 [1880].

[3]) Journ. of physiology 27, 418 und 29, 451 [1901 und 1903].

[4]) loc. cit. und Zeitschr. für physiolog. Chem. 43, 325 [1904].

[5]) Monatsh. für Chem. 10, 506 [1889].

Die Synthese beider Säuren ergab denn auch, dass die Nencki-sche Säure die Constitution I besitzt. Im wesentlichen nach dem gleichen, auf E. Fischer's[1]) Methode basirenden Verfahren, welches bei der Synthese der Indolessigsäure zum Ziel geführt hatte, wurde die Säure II aus dem Phenylhydrazon der von Perkin jun. und Sprankling[2]) bereits dargestellten Aldehydoisobuttersäure, die Säure I aus dem Phenylhydrazon der noch unbekannten γ-Aldehydobuttersäure erhalten. Die Darstellung der Letzteren erfolgte im Anschluss an die Versuche von Perkin und Sprankling.

Das von A. Wohl[3]) beschriebene β-Chlorpropionacetal wurde mit Natriummalonester zu Propionacetylmalonester condensirt, welcher beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 190° unter Abspaltung von Alkohol und Kohlensäure γ-Aldehydobuttersäure liefert:

$$(C_2H_5O)_2CH.CH_2.CH_2Cl + CHNa(COOC_2H_5)_2 \\ = (C_2H_5O)_2CH.CH_2.CH_2.CH(COOC_2H_5)_2 + NaCl.$$

$$(C_2H_5O)_2CH.CH_2.CH_2.CH(COOC_2H_5)_2 + 3\,H_2O \\ = CHO.CH_2.CH_2.CH_2.COOH + 4\,C_2H_5.OH + CO_2.$$

Die Aldehydobuttersäure wurde bisher nur als Syrup erhalten, ebenso wie Perkin und Sprankling nur syrupöse Substanzen gewannen. Die Identität der Säure wurde durch Oxydation zu Glutarsäure mittels ammoniakalischer Silberlösung und durch Analyse der leicht rein gewinnbaren Nitrophenylhydrazinverbindung festgestellt.

Die syrupöse Säure wird mit Phenylhydrazin verrührt und das entstandene Hydrazon ohne weitere Reinigung durch Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure nach dem Verfahren von W. Wislicenus[4]) zum Ester der Indolpropionsäure condensirt:

$$C_6H_5 \diagdown N_2H \diagup CH \cdot CH_2.CH_2.CH_2.COOCH_3 = C_6H_4 \langle {}^{C.CH_2.CH_2.COOCH_3}_{NH} \rangle CH + NH_3.$$

Die aus dem Ester durch Verseifen mit alkoholischem Kali und Ansäuern gewonnene Säure wurde mit Mercurisulfat in schwefelsaurer Lösung gefällt und aus dem mit Schwefelwasserstoff zersetzten Quecksilberniederschlag die Säure durch Ausäthern isolirt. Sie zeigt den Schmelzpunkt und die Krystallform der von Nencki beschriebenen Verbindung, sowie deren charakteristisches Verhalten gegen salpetrige Säure, während in allen genannten Eigenschaften die aus dem Phenyl-

---

[1]) Ann. d. Chem. 236, 116 [1888].

[2]) Journ. chem. Soc. 75, 11 [1899].

[3]) Diese Berichte 31, 1796 [1898] und 33, 2760 [1900].

[4]) Ann. d. Chem. 246, 334.

hydrazon der Aldehydoisobuttersäure erhaltene isomere Säure II sich anders verhält.

Nachdem nunmehr die Constitution der Nencki'schen Säure feststeht, bleiben von den zur Discussion gestellten möglichen Constitutionsformeln des Tryptophans nur noch die beiden ersten übrig, und der Uebergang in Kynurensäure muss in anderer Weise erklärt werden als bisher angenommen wurde. Die Discussion dieser Frage, für welche ich durch die Untersuchung des von Hopkins und Cole dargestellten Oxydationsproducts wichtiges Material bereits gewonnen habe, möchte ich verschieben, bis die Resultate, welche bisher nur mit geringen Substanzmengen erhalten wurden, mit grösseren Quantitäten bestätigt sind.

Experimentelles[1]).

1. Synthese der Indol-*Pr*-3-propionsäure.

10.5 g nach Wohl's[2]) Vorschrift bereitetes β-Chlorpropionacetal wurden mit 10.5 g Malonester und 2.13 g Natrium, welche in 25 ccm absolutem Alkohol gelöst waren, im Pfungst'schen Autoclaven 4 Stunden auf 130—140° erhitzt. Es erwies sich dabei als zweckmässig, die Verschlussschraube des Autoclaven nicht ganz fest anzuziehen, sodass am Schluss der Operation der Alkohol vollständig entwichen war. Der wenig gefärbte Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether auf dem Wasserbade abdestillirt und der Rückstand bei 20 mm Druck fractionirt. Weniger als die Hälfte (ca. 5 g) gingen unter 100° über, ein kleiner Theil zwischen 100° und 165°, etwa 7 g zwischen 165° und 172°; von diesen zeigte die Hauptmenge den constanten Sdp. 170°. Diese Portion wurde noch ein zweites Mal bei 20 mm Druck überdestillirt, und die Analyse der farblosen Flüssigkeit stimmte auf die Formel des Propionacetalyl-malonesters.

0.2222 g Sbst.: 0.4701 g CO_2, 0.1694 g H_2O.

$C_{14}H_{26}O_6$. Ber. C 57.92, H 8.96.

Gef. » 57.82, » 8.48.

12 g des Esters wurden in 4 Röhren mit der sechsfachen Menge Wasser auf 180—190° erhitzt. Der Röhreninhalt, der beträchtlichen Druck zeigte und viel Kohlensäure gelöst enthielt, wurde von wenig Schmiere abfiltrirt und bei vermindertem Druck zum Syrup einge-

[1]) Die genauere Beschreibung der Zwischenproducte soll später in der Zeitschr. für physiolog. Chemie erfolgen.

[2]) loc. cit.

dampft. Ein kleiner Theil der Aldehydosäure geht dabei mit den Wasserdämpfen in die Vorlage über.

4.2 g der syrupösen Säure wurden mit 6.5 g Phenylhydrazin verrührt und mit 100 ccm 10-procentiger, alkoholischer Schwefelsäure 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das Reactionsproduct wurde in etwa 1/2 L Wasser gegossen. Es schied sich ein braunes, dickes Oel ab, von welchem das Wasser nach mehrstündigem Stehen abgegossen werden konnte. Das Oel wurde mit 50 ccm 10-procentiger, alkoholischer Kalilauge 3/4 Stunden gekocht und die verseifte Lösung in 1/2 L Wasser gegossen. Beim Ansäuern schied sich eine harzige Substanz ab, die nur einen Theil der gesuchten Säure in sich einschloss. Die Hauptmenge war im Wasser gelöst. Die abfiltrirte Lösung wurde auf einen Gehalt von 5 Procent Schwefelsäure gebracht und mit Mercurisulfat als gelbes Salz gefällt. Nach 24-stündigem Stehen wurde der Quecksilberniederschlag abfiltrirt, mit 5-procentiger Schwefelsäure gewaschen und, in Wasser aufgeschwemmt, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus der vom Schwefelquecksilber abfiltrirten Lösung wurde der Schwefelwasserstoff durch Lufteinleiten verdrängt, wobei sich ein wenig Harz abschied. Der Schwefelquecksilberniederschlag wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht; hierdurch gingen beträchtliche Quantitäten der Säure in Lösung. Die wässrigen Lösungen wurden mit Aether wiederholt ausgeschüttelt und der Aether abdestillirt. Die Säure blieb etwas gefärbt in ziemlich reinen Krystallen zurück (Ausbeute ca. 1.1 g) und wurde durch zweimaliges Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser in prachtvoll glänzenden, farblosen Täfelchen vom Schmp. 134° erhalten.

0.1266 g Sbst.: 0.3240 g CO_2, 0.0624 g H_2O. — 0.1622 g Sbst.: 10.6 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{11}H_{11}NO_2$. Ber. C 69.84, H 5.82, N 7.41.
Gef. » 69.79, » 5.48, » 7.44.

In essigsaurer Lösung giebt die Säure, selbst in sehr verdünnten Lösungen, mit Kaliumnitritlösung versetzt, die in charakteristischen Nadeln sich abscheidende Nitrosoverbindung, welche genau nach den Angaben Nencki's bei 135° unter Gasentwickelung schmilzt.

Die Identität der synthetischen Indol-*Pr*-3-propionsäure mit der von Nencki erhaltenen Säure dürfte damit festgestellt sein.

Synthese der Indol-*Pr*-3 methylessigsäure.

Die nach der Vorschrift von Perkin und Sprankling[1]) dargestellte Aldehydoisobuttersäure wurde genau wie die vorher beschriebene isomere Säure behandelt. Der die gesuchte Indolmethylessigsäure

[1]) loc. cit., S. 19.

enthaltende Aetherrückstand war, im Gegensatz zu dem oben beschriebenen, nicht krystallinisch, und es gelang auch nur unter grossen Verlusten, die Säure aus heissem Wasser krystallinisch zu erhalten. Sie schied sich immer nur als Oel ab, das erst nach längerem Stehen im Eisschrank zu derben, aus Prismen zusammengesetzten Krystalldrusen erstarrte. Bei dem Umkrystallisiren aus Wasser tritt jedesmal wieder theilweise Zersetzung ein, und ein skatolähnlicher Geruch entwickelt sich. Versuche, aus anderen Lösungsmitteln umzukrystallisiren, hatten noch weniger Erfolg. Die Krystalle wurden analysirt, nachdem sich beim weiteren Umkrystallisiren der Schmelzpunkt von 107° nicht mehr geändert hatte.

0.1637 g Sbst.: 0.4204 g CO_2, 0.0796 g H_2O. — 0.1386 g Sbst.: 8.8 ccm N (23°, 769 mm).

$C_{11}H_{11}NO_2$. Ber. C 69.84, H 5.82, N 7.41.
Gef. » 70.04, » 5.42, » 7.49.

Mit Kaliumnitrit gab die reine Säure in essigsaurer Lösung keine krystallisirte Nitrosoverbindung, es schieden sich vielmehr Oeltropfen ab, die sich allmählich zu einer harzigen Substanz zusammenballten.

514. H. Apitzsch: Ueber die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Aetzkali auf Ketone.

[II. Mittheilung aus dem Pharmac.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 11. August 1905.)

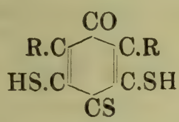
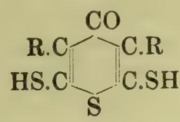
Vor einiger Zeit habe ich in diesen Berichten[1]) über einen alkalilöslichen, orangerothen Körper von der Zusammensetzung $C_{18}H_{12}OS_3$ Mittheilung gemacht, den ich bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Aetzkali auf Dibenzylketon erhielt und wegen seines Verhaltens auf Grund der in Gemeinschaft mit F. Metzger[2]) ausgeführten Untersuchung als 1-Keto-2.6-diphenyl-4-thio-3.5-phendithiol bezeichnete. Nachdem ich bereits auf die Bilduug eines analogen Körpers aus Diäthylketon hingewiesen, habe ich nun inzwischen gemeinsam mit Hrn. A. Freymuth das Verhalten dieses und einer Reihe anderer Ketone gegen Schwefelkohlenstoff und Aetzkali näher untersucht und gefunden, dass alle untersuchten Ketone von dem Typus $R.CH_2.CO.CH_2.R$, wobei R ein H-Atom oder einen aliphatischen oder aromatischen Rest bedeutet, in analoger Weise wie

---

[1]) Diese Berichte 37, 1599 [1904].

[2]) F. Metzger, Inaug.-Dissertation, Erlangen 1904. II. Ueber ein Einwirkungsproduct von Schwefelkohlenstoff und Aetzkali auf Dibenzylketon.

Dibenzylketon mit Schwefelkohlenstoff und Aetzkali unter Bildung thiophenolartiger, orangerother Körper reagiren. Jedoch kommt diesen neuen Verbindungen nicht die durch die allgemeine Formel I ausgedrückte

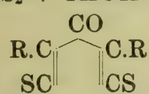
I.  II. .

Constitution zu. Vielmehr enthalten die Moleküle dieser Säuren und ihrer Derivate nach den Analysen ein C-Atom weniger als Formel I verlangt, während die für die übrigen Elemente gefundenen Zahlen der Formel I entsprechen.

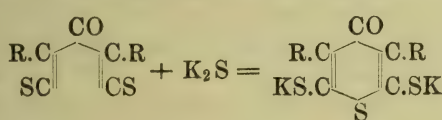
Bei einer analytischen Nachprüfung der aus Dibenzylketon dargestellten rothen Säure hat sich auch für diese eine um ein C-Atom kleinere Formel, d. h. die Zusammensetzung $C_{17}H_{12}OS_3$ ergeben.

Formeln und Bildungsgleichungen der beschriebenen Verbindungen (l. c.) sind demnach zu verwerfen, hingegen dürften folgende allgemeine Gleichungen und Formel II ein Bild von der Entstehung und Zusammensetzung dieser Körper geben:

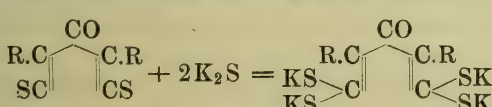
I. $R.CH_2.CO.CH_2.R + 2CS_2 + 4KOH$

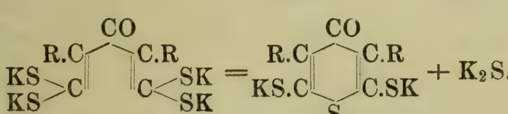
$=$  $+ 4H_2O + 2K_2S.$

Das in dieser Gleichung angenommene Zwischenproduct lagert entweder sofort 1 Mol. Kaliumsulfid an, wobei direct das Kaliumsalz der Säure entsteht (Gleichung II), oder es bildet mit 2 Mol. Kalium-

II. 

sulfid ein Additionsproduct, welches wieder in 1 Mol. Kaliumsulfid und 1 Mol. Kaliumsalz zerfällt (Gleichung III und IV).

III. 

IV. 

Die Körper sind demnach als Derivate des hypothetischen Penthiophens aufzufassen. Es wäre also z. B. die aus Diäthylketon

erhaltene Säure als γ-Keto-β,$β_1$-dimethyl-α,$α_1$-dithiolpenthiophen zu bezeichnen.

Da es bis jetzt nicht gelungen ist, die angenommenen Zwischenproducte zu fassen, so wird die Richtigkeit obiger Gleichungen durch weitere Versuche zu begründen sein.

Durch Destillation von α-methylglutarsaurem Natrium mit Phosphortrisulfid erhielt Krekeler[1]) β-Methyl-penthiophen, $C_5H_5S.CH_3$, einen durch charakteristische Reactionen ausgezeichneten Kohlenwasserstoff. Dieser würde die Muttersubstanz des aus Aethylmethylketon gewonnenen Thiophenols sein. Gelingt es, dieses durch Reduction in den genannten Kohlenwasserstoff überzuführen, so ist die obige Constitutionsformel der neuen Verbindungen bewiesen. Dahin zielende Versuche werden so bald als möglich in Angriff genommen werden.

Im Folgenden sei das experimentelle Material über die Säuren und ihre Derivate mitgetheilt, die wir beim Behandeln von Diäthylketon, Methyl-äthyl-keton, Dipropyl-keton, Aethyl-benzylketon, Methyl-benzyl-keton und Aceton mit Schwefelkohlenstoff und Aetzkali erhielten.

Voran stelle ich die analytischen Ergebnisse der gemeinsam mit A. Freymuth vorgenommenen Nachprüfung der aus Dibenzylketon gewonnenen Säure.

Experimenteller Theil.

Orangerothe Säure $C_{17}H_{12}OS_3$. Zur Analyse aus Essigester umkrystallisirt, enthielt Krystallessigester und wurde bei 105—110° im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Schmp. 165°.

0.1636 g Sbst.: 0.3739 g CO_2, 0.0545 g H_2O. — 0.1551 g Sbst.: 0.3539 g CO_2, 0.0531 g H_2O. — 0.1374 g Sbst.: 0.3124 g CO_2, 0.0482 g H_2O.

$C_{17}H_{12}OS_3$. Ber. C 62.14, H 3.69.
Gef. » 62.33, 62.23, 62.01, » 3.73, 3.83, 3.92.

0.1337 g Sbst.: 0.2863 g $BaSO_4$. — 0.1124 g Sbst.: 0.2382 g $BaSO_4$. — 0.1135 g Sbst.: 0.2425 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{12}OS_3$. Ber. S 29.30. Gef. S 29.40, 29.10, 29.34.

Kaliumsalz. Erhalten durch Eindampfen der wässrigen Lösung im Vaccuum.

0.3307 g Sbst.: 0.0925 g K_2SO_4. — 0.4312 g Sbst.: 0.1217 g K_2SO_4.

$C_{17}H_{10}OS_3K_2 + 12H_2O$. Ber. K 12.61. Gef. K 12.56, 12.67.

Natriumsalz. Aus Alkohol-Aether krystallisirt, enthält es Krystallalkohol.

0.3589 g Sbst.: 0.1069 g Na_2SO_4. — 0.2991 g Sbst.: 0.0914 g Na_2SO_4. — 0.1122 g Sbst.: 0.0344 g Na_2SO_4.

$C_{17}H_{10}OS_3Na_2 + 2C_2H_5.OH$. Ber. Na 9.92. Gef. Na 9.66, 9.91, 9.94.

[1]) Diese Berichte 19, 3268 [1886].

Ammoniumsalz. Dargestellt aus der wässrigen Lösung, enthielt kein Krystallwasser, verliert aber sehr leicht Ammoniak, deshalb in einer Ammoniakatmosphäre über Natronkalk getrocknet.

0.2042 g Sbst.: 10.95 ccm $^{n}/_{10}$-H_2SO_4. — 0.2756 g Sbst.: 14.8 ccm $^{n}/_{10}$-H_2SO_4. — 0.2118 g Sbst.: 11.5 ccm $^{n}/_{10}$-H_2SO_4.

$C_{17}H_{12}OS_3(NH_3)_2$. Ber. NH_3 9.39. Gef. NH_3 9.12, 9.13, 9.24.

0.1797 g Sbst.: 12 ccm N (15°, 733 mm). — 0.2522 g Sbst.: 16.9 ccm N (16°, 739 mm). — 0.1702 g Sbst.: 11.5 ccm N (15°, 733 mm).

$C_{17}H_{12}OS_3(NH_3)_2$. Ber. N 7.73. Gef. N 7.54, 7.63, 7.68.

Baryumsalz. Es krystallisirt sowohl aus wässriger, als auch aus wässrig-alkoholischer, mit Aether versetzter Lösung mit 12 Mol. Krystallwasser. Substanz lufttrocken analysirt.

0.2872 g Sbst.: 0.0997 g $BaSO_4$. — 0.2986 g Sbst.: 0.1034 g $BaSO_4$. — 0.3404 g Sbst.: 0.1178 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{10}OS_3Ba + 12H_2O$. Ber. Ba 20.21. Gef. Ba 20.43, 20.38, 20.37.

Dimethyläther. Aus Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 167°.

0.0690 g Sbst.: 0.1628 g CO_2, 0.021 g H_2O. — 0.161 g Sbst.: 0.377 g CO_2, 0.0624 g H_2O. — 0.1689 g Sbst.: 0.3302 g $BaSO_4$. — 0.1264 g Sbst.: 0.2462 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{10}OS_3(CH_3)_2$. Ber. C 63.99, H 4.53, S 26.99.
Gef. » 64.35, 63.86, » 4.70, 4.34, » 26.84, 26.74.

Diäthyläther. Aus Aceton und Wasser umkrystallisirt. Schmp. 141.5°. Die Substanz wurde im Vacuumtrockenschrank bei 115° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

0.1393 g Sbst.: 0.336 g CO_2, 0.0676 g H_2O. — 0.1388 g Sbst.: 0.3348 g CO_2, 0.065 g H_2O. — 0.0988 g Sbst.: 0.1791 g $BaSO_4$. — 0.1036 g Sbst.: 0.1888 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{10}OS_3(C_2H_5)_2$. Ber. C 65.56, H 5.26, S 25.02.
Gef. » 65.78, 65.79, » 5.43, 5.24, » 24.89, 25.02.

Dipropyläther. Aus Essigester und Petroläther umkrystallisirt. Schmp. 88°.

0.2126 g Sbst.: 0.5245 g CO_2, 0.1134 g H_2O. — 0.1666 g Sbst.: 0.409 g CO_2, 0.0880 g H_2O. — 0.1046 g Sbst.: 0.1767 g $BaSO_4$. — 0.1432 g Sbst.: 0.2410 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{10}OS_3(C_3H_7)_2$. Ber. C 66.93, H 5.80, S 23.32.
Gef. » 67.28, 66.95, » 5.97, 5.91, » 23.20, 23.11.

Dibenzyläther. Aus Aceton und Wasser umkrystallisirt. Schmp. 131°. Ueber Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

0.1601 g Sbst.: 0.4295 g CO_2, 0.0694 g H_2O. — 0.1365 g Sbst.: 0.3666 g CO_2, 0.0593 g H_2O. — 0.1816 g Sbst.: 0.2536 g $BaSO_4$. — 0.1453 g Sbst.: 0.2016 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{10}OS_3(CH_2.C_6H_5)_2$. Ber. C 73.17, H 4.76, S 18.92.
Gef. » 73.17, 73.25, » 4.85, 4.86, » 19.17, 19.05.

Dibenzoylester. Aus Essigester und Petroläther umkrystallisirt. Schmp. 142°.

0.1748 g Sbst.: 0.4441 g CO_2, 0.0610 g H_2O. — 0.1038 g Sbst.: 0.2634 g CO_2, 0.0382 g H_2O. — 0.1388 g Sbst.: 0.1805 g $BaSO_4$. — 0.0856 g Sbst.: 0.110 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{10}OS_3(COC_6H_5)_2$. Ber. C 69.35, H 3.85, S 17.93.
Gef. » 69.29, 69.21, » 3.90, 4.12, » 17.86, 17.65.

Reductionsproduct. Erhalten durch Reduction der Säure $C_{17}H_{12}OS_3$ mit Zinkstaub und Salzsäure in Eisessig, umkrystallisirt aus absolutem Alkohol. Schmp. 136.5°.

0.1236 g Sbst.: 0.3451 g CO_2, 0.0696 g H_2O. — 0.1160 g Sbst.: 0.3252 g CO_2, 0.0646 g H_2O. — 0.1534 g Sbst.: 0.1322 g $BaSO_4$. — 0.1701 g Sbst.: 0.1458 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{16}OS$. Ber. C 76.06, H 6.02, S 11.94.
Gef. » 76.15, 76.46, » 6.30, 6.23, » 11.83, 11.78.

Dieses Reductionsproduct, sowie die bei der Belichtung der Säure $C_{17}H_{12}OS_3$ in indifferenten Lösungsmitteln entstehenden Körper sollen noch eingehend untersucht werden. Ueber Letztere ist noch kein neues analytisches Material vorhanden.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Aetzkali auf Diäthylketon.

Darstellung der Säure $C_7H_8OS_3$.

In einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben von ca. 700 ccm Inhalt werden 50 g Diäthylketon, 130 g gepulvertes Aetzkali und 180 g Schwefelkohlenstoff mehrere Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Das Gemisch färbt sich allmählich dunkelbraun, und nach längerem Stehen beginnt unter Erwärmung eine Reaction, die sich unter lebhaftem Sieden des Schwefelkohlenstoffs innerhalb einer Stunde vollzieht. Die Reaction lässt sich durch Erwärmen auf dem Wasserbade wesentlich beschleunigen, doch empfiehlt sich das Verfahren wegen der in grosser Menge entstehenden harzigen Nebenproducte nicht. Nach Beendigung der Reaction wurde die überstehende Flüssigkeit — überschüssiges Keton und Schwefelkohlenstoff — von der festen Masse abgegossen, diese mit Wasser aufgenommen und der Rest des Schwefelkohlenstoffs und Ketons durch Extrahiren mit Aether entfernt. Aus der alkalischen Flüssigkeit, welche von dem in ihr gelösten Aether durch Durchsaugen eines lebhaften Luftstromes befreit war, wurde schliesslich unter guter Abkühlung durch verdünnte Salzsäure die freie Säure unter lebhafter Schwefelwasserstoff-Entwickelung abgeschieden, nachdem die anfangs gebildeten harzigen Schmieren möglichst abfiltrirt waren. Die Säure bildet so einen braunrothen, noch theilweise verharzten Niederschlag, der durch wiederholtes Auflösen und Wiederausfällen mit Natronlauge resp. verdünnter Salzsäure gereinigt werden konnte. Einen bequemen Weg zur Reindarstellung dieser und folgender Säuren bietet ihr Verhalten gegen Natriumacetatlösung, worin sie im Gegensatz zu den harzigen Schmieren leicht löslich sind. Nach dem Digeriren mit Natriumacetat und Ausfällen mit verdünnten Mineralsäuren stellte die Säure einen hellorange bis dunkelgelb gefärbten, meist schon in Nadeln krystallisirten Niederschlag dar, der sich gut absaugen und mit Wasser, dem etwas

Salzsäure zugefügt war, auswaschen liess. Die Ausbeute an so gereinigtem, zunächst auf Thon, dann über Schwefelsäure und Aetzkali im Vacuum getrockneten Rohproduct betrug durchschnittlich 15—18 g.

Die Substanz war in Essigester, heissem Alkohol, Toluol, Xylol, Aethylenbromid ziemlich leicht, in Aether, Benzol, Chloroform, kaltem Alkohol schwer, in Ligroïn und Petroläther sehr schwer löslich.

Zur Analyse wurde die Säure aus einem siedenden Gemisch von Chloroform und Aethylenbromid (1:2) umkrystallisirt. Beim Erkalten scheidet sie sich in orangegefärbten, länglichen Prismen ab, die sich bei 157° unter Aufschäumen zersetzen. Die Schmelzpunkte dieser und aller nachfolgenden freien Säuren und Ester schwanken je nach der Schnelligkeit des Erhitzens innerhalb einiger Grade, da sich die Substanzen bei höherer Temperatur allmählich zersetzen. Bei gleichmässigem und schnellem Erhitzen zersetzen sie sich unter Aufschäumen bei bestimmten Temperaturen.

Das umkrystallisirte Product wurde vor der Analyse im langsamen Luftstrom bei 110° im Vacuumtrockenschrank bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

0.1855 g Sbst.: 0.2814 g CO_2, 0.0702 g H_2O. — 0.1923 g Sbst.: 0.6574 g $BaSO_4$.

$C_7H_8OS_3$. Ber. C 41.12, H 3.96, S 47.08.
Gef. » 41.37, » 4.23, » 46.94.

Natriumsalz. 1 g Thiophenol wurde in eine aus 0.23 g Natrium und 10 ccm Alkohol bereitete Natriumäthylatlösung allmählich unter etwaigem Abkühlen eingetragen und das Salz mit absolutem Aether gefällt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether erhält man das Salz völlig rein in gelben, in Alkohol und in Wasser leicht löslichen Krystallen, die 2 Moleküle Krystallalkohol enthalten. Ausbeute aus 6 g Phenol 9.28 g Natriumsalz, entsprechend 9.78 g der Theorie. 0.4228 g Substanz wurden bis zur Gewichtsconstanz im heissen Luftstrom bei 140° erhitzt. Gewichtsverlust 0.1119 g. — 0.2572 g Sbst.: Gewichtsverlust 0.0687 g

$C_7H_6OS_3Na_2 + 2C_2H_5.OH$. Ber. Alkohol 27.05. Gef. Alkohol 26.47, 26.71.

0.3213 g Sbst.: 0.1347 g Na_2SO_4. — 0.2805 g Sbst.: 0.1182 g Na_2SO_4.

$C_7H_6OS_3Na_2 + 2C_2H_5.OH$. Ber. Na 13.54. Gef. Na 13.60, 13.66.

0.3097 g Sbst.: 0.1767 g Na_2SO_4.

$C_7H_6OS_3Na_2$. Ber. Na 18.57. Gef. Na 18.50.

Salze der Schwermetalle fällen aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes verschieden gefärbte Niederschläge aus.

Das Blei-, Ferri-, Kupfer- und Zinn-Salz ist braun, das Ferro- gelbgrün, das Mercuri- fleischfarben und das Silber-Salz erdbeerfarben.

Dimethyläther. 5 g Natriumsalz, in 20 ccm Alkohol gelöst, wurden 30 Minuten mit 6 g Jodmethyl am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Verjagen des überschüssigen Jodmethyls wurde der Aether durch Wasser abgeschieden und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Farblose, lange Nadeln vom Schmp. 123°.

Ausbeute 3 g. Der Aether war in Wasser, Petroläther und Ligroïn schwer löslich.

Zur Analyse wurde die Substanz aus Aceton und Wasser umkrystallisirt und bei 100° im Vacuum getrocknet.

0.1416 g Sbst.: 0.2404 g CO_2. — 0.1219 g Sbst.: 0.2071 g CO_2, 0.0562 g H_2O. — 0.1172 g Sbst.: 0.3543 g $BaSO_4$. — 0.1299 g Sbst: 0.3936 g $BaSO_4$.

$C_9H_{12}OS_3$. Ber. C 46.49, H 5.22, S 41.40.
Gef. » 46.30, 46.33, » —, 5.16, » 41.51, 41.61.

Das Molekulargewicht des Dimethyläthers wurde nach der kryoskopischen Methode in Aethylenbromid bestimmt.

0.3606 g Sbst.: 30.74 g $C_2H_4Br_2$, 0.6° Δ. — 0.2832 g Sbst.: 32.91 g $C_2H_4Br_2$, 0.438° Δ.

$C_9H_{12}OS_3$. Ber. M 232.3. Gef. M 230, 232.

Diäthyläther. Dieser wurde in analoger Weise aus 1.5 g Natriumsalz und 12 g Aethylbromid dargestellt. Die Ausbeute betrug 1.09 g gegenüber 1.15 g der Theorie. Der Aether ist in allen üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht löslich. Aus heissem Ligroïn umkrystallisirt, bildet er prächtige, grosse Prismen von strohgelber Farbe. Schmp. 70°.

0.1465 g Sbst.: 0.2708 g CO_2, 0.0825 g H_2O. — 0.1112 g Sbst.: 0.2058 g CO_2, 0.0632 g H_2O. — 0.1134 g Sbst.: 0.3066 g $BaSO_4$. — 0.1428 g Sbst.: 0.3830 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{16}OS_3$. Ber. C 50.71, H 6.21, S 36.95.
Gef. » 50.41, 50.47, » 6.30, 6.35, » 37.12, 36.83.

Dibenzyläther. Er wurde dargestellt aus 2 g Natriumsalz und 1.48 g Benzylchlorid. Ausbeute = 2.3 g. Bildet farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 65.5—66°. Er löst sich leicht in allen gebräuchlichen Solventien, mit Ausnahme von kaltem Wasser, Petroläther und Ligroïn, und wurde zur Analyse aus Ligroïn umkrystallisirt.

0.1339 g Sbst.: 0.3233 g CO_2, 0.0657 g H_2O. — 0.0846 g Sbst.: 0.2034 g CO_2, 0.0410 g H_2O. — 0.1043 g Sbst.: 0.1901 g $BaSO_4$. — 0.0965 g Sbst.: 0.1750 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{20}OS_3$. Ber. C 65.57, H 5.25, S 25.02.
Gef. » 65.85, 65.57, » 5.49, 5.30, » 25.03, 24.9.

Die Aether werden von verdünnter, heisser Natronlauge nicht angegriffen. In heisser Salzsäure und in concentrirter Schwefelsäure sind sie mit gelber Farbe löslich und fallen auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus.

Diacetylester. Zu seiner Gewinnung wird eine wässrige Lösung des Natriumsalzes mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid bis zum Verschwinden des Geruches nach Anhydrid gut durchgeschüttelt, wobei der Ester sich als röthlich-gelber Niederschlag abscheidet. Aus dem Filtrat lässt sich auf Zusatz von Essigsäurean-

hydrid noch eine kleine Menge des Esters gewinnen. Aus Ligroïn umkrystallisirt, bildet er kleine gelbe Nadeln, welche sich beim Erhitzen auf 100° roth färben und unscharf zwischen 109—112° unter Aufschäumen zersetzen. Ausser in Wasser, ist der Ester in allen Lösungsmitteln löslich. Er lässt sich sehr leicht verseifen.

0.1231 g Sbst.: 0.2072 g CO_2, 0.0481 g H_2O. — 0.1124 g Sbst.: 0.1880 g CO_2, 0.0442 g H_2O. — 0.1139 g Sbst. 0.2757 g $BaSO_4$. — 0.1044 g Sbst.: 0.2528 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{12}O_3S_3$. Ber. C 45.79, H 4.20, S 33.36.
Gef. » 45.90, 45.62, » 4.37, 4.40, » 33.24, 33.25.

Dibenzoylester. Zur wässrigen Lösung von 2 g Natriumsalz wurde so lange tropfenweise unter gutem Schütteln Benzoylchlorid zugegeben, bis der Geruch hiernach nicht mehr verschwand. Der entstandene gelbe Niederschlag wird mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet, sodann mit Aether oder Benzol aufgenommen. Auf Zusatz von Petroläther krystallisirt der Ester beim Verdunsten der Lösung aus. Er wurde durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Ligroïn gereinigt. Schmp. 105°.

0.1212 g Sbst.: 0.2044 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{16}O_3S_3$. Ber. S 23.33. Gef. S 23.16.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Aetzkali auf Aethyl-methyl-keton.

Darstellung der Säure $C_6H_6OS_3$. Diese wurde analog dem zur Darstellung der Säure $C_7H_8OS_3$ oben beschriebenen Verfahren aus 50 g Aethylmethylketon, 150 g Aetzkali und 200 g Schwefelkohlenstoff gewonnen. Doch wurde das bereits mit Natriumacetat behandelte Rohproduct zur weiteren Reinigung mit Aceton aufgenommen und diese Lösung mit viel Wasser versetzt, wodurch noch amorphe Nebenproducte ausgefällt werden. Aus der wässrigen Acetonlösung wird die Säure selbst mittels verdünnter Salzsäure in feinen, orangerothen Nadeln abgeschieden. Nach nochmaligem Umlösen aus Aceton — Wasser — Salzsäure wird sie durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aceton und Petroläther in analysenreinen Zustand übergeführt. Sie bildet dann ein aus kleinen Prismen bestehendes, orangerothes Krystallpulver vom Schmp. 144.5—145°.

Ausser in Aceton, Alkohol, Essigester und Eisessig ist der Stoff schwer löslich.

0.1197 g Sbst.: 0.1658 g CO_2, 0.0380 g H_2O. — 0.1079 g Sbst.: 0.3980 g $BaSO_4$.

$C_6H_6OS_3$. Ber. C 37.85, H 3.19, S 50.57.
Gef. » 37.88, » 3.55, » 50.65.

Natriumsalz. Es wurde in der oben beschriebenen Weise dargestellt und krystallisirte in gelben, zu Drusen vereinigten Schüpp-

chen, welche 2 Moleküle Krystallalkohol enthalten, welchen es nur langsam verliert.

0.2256 g Sbst.: 0.0640 g Gewichtsverlust beim Erwärmen im heissen Luftstrom bis zu 150°.

$C_6H_4OS_3Na_2 + 2C_2H_5.OH$. Ber. Krystallalkohol 28.20.
Gef. » 28.37.

0.2812 g Sbst.: 0.1240 g Na_2SO_4. — 0.1582 g Sbst.: 0.0694 g Na_2SO_4.

$C_6H_4OS_3Na_2 + 2C_2H_5.OH$. Ber. Na 14.12. Gef. Na 14.30, 14.23.

Aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes wurde ein dunkelorangegefärbtes Bleisalz, ein olivgrünes Ferri-, ein blassgrünes Ferro-, ein braunes Kupfer-, ein hellgelbes Mercuri-, ein grünlich-gelbes Silber- und ein rothbraunes Zinn-Salz erhalten.

Dimethyläther. Er wurde dargestellt aus dem Natriumsalz und Jodmethyl. Zur Reinigung wurde seine Acetonlösung mit Thierkohle behandelt. Er bildet schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 89.5° und ist in den üblichen Solventien, mit Ausnahme von Wasser und Petroläther, leicht löslich.

0.1778 g Sbst.: 0.2876 g CO_2, 0.075 g H_2O. — 0.1216 g Sbst.: 0.1960 g CO_2, 0.0500 g H_2O. — 0.1586 g Sbst.: 0.5120 g $BaSO_4$. — 0.1388 g Sbst.: 0.4482 g $BaSO_4$.

$C_8H_{10}OS_3$. Ber. C 43.98, H 4.63, S 44.05,
Gef. » 44.10, 43.96, » 4.71, 4.60, » 44.32, 44.33.

Das Molekulargewicht wurde nach der kryoskopischen Methode in Benzol bestimmt.

0.1644 g Sbst.: 13.8 g C_6H_6, 0.280° Δ. — 0.3072 g Sbst.: 13.8 g C_6H_6, 0.505° Δ.

$C_8H_{10}OS_3$. Ber. M 218.3. Gef. M 213, 220.

Diacetylester. Der Ester wurde entsprechend der Acetylverbindung der aus Diäthylketon gewonnenen Säure dargestellt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn stellt er rothe Nadeln vom Schmp. 85.5—86° dar. Er wird sehr leicht verseift und ist in allen Lösungsmitteln, ausser in Wasser und Petroläther, leicht löslich.

0.1288 g Sbst.. 0.2054 g CO_2, 0.0447 g H_2O. — 0.1248 g Sbst.: 0.3166 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{10}O_3S_3$. Ber. C 43.75, H 3.69, S 35.06.
Gef. » 43.50, » 3.88, » 34.83.

Ein Nachweis der Carbonylgruppe, welche zweifellos in allen diesen Säuren noch enthalten ist, konnte auch bei der vorliegenden Säure aus Methyläthylketon bis jetzt nicht erbracht werden, obwohl zu erwarten war, dass in diesem Fall der eine vorhandene Orthosubstituent eine geringere Hinderung ausüben würde.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Aetzkali auf Dipropyl-keton.

Dieses Keton reagirt mit Schwefelkohlenstoff und Kalilauge bedeutend schwerer. Man thut gut, dem Reactionsgemisch einige Tropfen Wasser zuzufügen und bis zum Beginn der Reaction auf dem Wasserbade zu erwärmen. Unter diesen Umständen ist die Reaction zwischen 10 g Keton, 20 g Aetzkali und 25 g Schwefelkohlenstoff nach Verlauf von 2 Stunden beendet.

Das gebildete Product wird genau wie oben beschrieben gereinigt und bildet dann rothgelbe Flocken, die in Benzol, Essigester, Chloroform und Alkohol leicht, in Wasser, Ligroïn und Petroläther schwer löslich sind. Aus Chloroform und Petroläther erhält man den Körper in orangerothen Nadeln vom Schmp. 118°. Die Ausbeute an reinem Phenol war gering und betrug aus 20 g Keton ca. 1 g.

0.1026 g Sbst.: 0.1757 g CO_2, 0.051 g H_2O. — 0.0853 g Sbst.: 0.2580 g $BaSO_4$.

$C_9H_{12}OS_3$. Ber. C 46.49, H 5.22, S 41.40.
Gef. » 46.70, » 5.56, » 41.53.

Verhalten von Methyl-benzyl-keton gegen Schwefelkohlenstoff und Aetzkali.

Nachdem ein Versuch, das Methylbenzylketon mittels der Grignardschen Reaction nach Blaise[1]) aus Benzylchlorid, Magnesium und Acetonitril darzustellen, nur sehr geringe Mengen des gewünschten Ketons neben viel Dibenzyl ergeben hatte, wurde das Keton durch trockne Destillation eines innigen Gemisches von 150 g essigsaurem und 300 g phenylessigsaurem wasserfreiem Calcium[2]) in einer Ausbeute von 210 g Rohproduct gewonnen. Die von 210—230° siedenden Fractionen wurden über die Bisulfitverbindung in ein reines Product vom Sdp. 213—214° übergeführt. (Ausbeute 42 g.)

Lässt man 10 g Keton, 20 g Kalilauge und 25 g Schwefelkohlenstoff auf einander einwirken, so tritt die Reaction sofort in der Kälte ein und ist nach 30 Minuten beendet. Die wässrige Kaliumsalzlösung war hier durch eine geringe Menge eines gelblichen Niederschlages getrübt. Dieser konnte, da zu geringe Mengen zu Gebote standen, nicht näher untersucht werden. Allem Anschein nach lag keine einheitliche Substanz vor, sondern ein Gemenge von zwei oder mehr Verbindungen.

Das aus dem Kaliumsalz durch verdünnte Salzsäure abgeschiedene hellrothe Phenol wurde nach der Reinigung mit Natriumacetat aus Chloroform und Petroläther umkrystallisirt. Feine Nädelchen vom Schmp. 135°. Die Ausbeute an Rohproduct betrug 5 g.

---

[1]) Compt. rend. 132, 38 u. 978 [1901]; 133, 1217.

[2]) Henry B. Hill u. J. Hale (Americ. chem. Journ. 33, 1 [1905]) erhielten aus 30 g Phenylacetat und 45 g Acetat 7.2 g Keton.

Ausser in Essigester und in Chloroform war die Substanz schwerlöslich.

0.1256 g Sbst.: 0.2428 g CO_2, 0.0366 g H_2O. — 0.1140 g Sbst.: 0.218 g CO_2, 0.0324 g H_2O. — 0.1263 g Sbst.: 0.3502 g $BaSO_2$.

$C_{11}H_8OS_3$. Ber. C 52.32, H 3.20, S 38.12.
Gef. » 52.72, 52.15, » 3.26, 3.18, » 38.07.

Verhalten von Aethyl-benzyl-keton gegen Schwefelkohlenstoff und Aetzkali.

Dieses Keton wurde durch trockne Destillation aus phenylessigsaurem und propionsaurem Calcium, welche in molekularem Verhältniss innig gemischt waren, dargestellt. Die Rohausbeute aus 267 g der möglichst entwässerten Salze betrug 105 g, woraus 31 g reines Keton vom Sdp. 225—226° gewonnen wurden.

Wurden 31 g Keton, 80 g Aetzkali und 100 g Schwefelkohlenstoff gemischt, so trat bald eine lebhafte Reaction ein, die nöthigenfalls durch Abkühlen gemässigt wurde. Im übrigen wurde wie bei der Darstellung der früheren Säuren verfahren.

Die Rohausbeute betrug 11.28 g Thiophenol, welches in Alkohol, Chloroform, Aceton und Essigester leicht, in Petroläther und Ligroïn schwer löslich war. Aus Aceton und Petroläther krystallisirte dieser Körper in rothen Kryställchen vom Schmp. 146°.

Zur Analyse wurde die aus Essigester umkrystallisirte Säure im heissen Luftstrom bei 110° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

0.0882 g Sbst.: 0.1754 g CO_2, 0.0310 g H_2O. — 0.1162 g Sbst.: 0.3074 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{10}OS_3$. Ber. C 54.07, H 3.79, S 36.12.
Gef. » 54.23, » 3.93, » 36.32.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Aetzkali auf Aceton.

Während die Reindarstellung der vorher beschriebenen rothen Säuren keinen wesentlichen Schwierigkeiten begegnete, gelang es trotz zahlreicher, in mannigfacher Weise modificirter Versuche nicht, das bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Kalilauge auf Aceton entstandene Product in eine analysirbare Form überzuführen. Es besteht kein Zweifel, dass die Reaction, welche beim Erwärmen ziemlich schnell, bei Zimmertemperatur langsamer eintritt, in derselben Richtung wie bei den andern untersuchten Ketonen verläuft.

Die entstehende Säure verharzt aber ungemein leicht und scheint auch in ihren Salzen wenig beständig zu sein.

Das aus dem Reactionsproduct mit verdünnter Salzsäure abgeschiedene Phenol stellte einen rothbraunen amorphen Niederschlag dar, der nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Auch die Versuche, die Säure über

ein Schwermetallsalz (Kupfersalz) zu reinigen, d. h. ein solches mittels Schwefelwasserstoff zu zerlegen und die frei werdende Säure in einem geeigneten Lösungsmittel aufzunehmen, schlugen fehl.

Zur Erklärung dieses abweichenden Verhaltens sei auf die vergeblichen Versuche[1]), das Penthiophen selbst darzustellen, hingewiesen.

---

515. L. Tschugaeff: Ueber complexe Verbindungen organischer Imide. Succinimidkupfer-Derivate.

[Zweite Mittheil. a. d. chem. Laborat. der k. techn. Hochschule zu Moskau[2])].

(Eingegangen am 21. Juli 1905.)

Vor mehr als einem Jahre[3]) habe ich in diesen Berichten über eine Reihe complexer Succinimidkupferverbindungen Mittheilung gemacht, welche eine eigenthümliche Combination des Atomcomplexes $(Su)_2Cu$[4]) mit je zwei Molekülen Ammoniak resp. primärer Amine vorstellen: $(Su)_2Cu.2a$[4]).

Auch die Existenz einer anderen Verbindungsreihe, welche aus der ersteren durch theilweise Hydrolyse entsteht, ist daselbst angedeutet worden.

In der vorliegenden Abhandlung soll über die im weiteren Verfolg diesbezüglicher Untersuchungen erzielten Resultate berichtet werden.

Zunächst werden wir uns mit den Bildungsweisen resp. Darstellungsmethoden der nach der Formel $(Su)_2Cu.2a$ zusammengesetzten Diaminverbindungen beschäftigen.

Im ganzen stehen uns zur Zeit vier Reactionen zur Verfügung, welche zur Darstellung dieser Verbindungen benutzt werden können.

1. Die in der ersten Mittheilung angegebene Reaction, welche in der Wechselwirkung von Kupferchlorid (1 Mol.) mit Succinimid (2 Mol.)[5]) und Amin in weingeistiger Lösung besteht, ist zwar recht allgemein

---

[1]) Diese Berichte 19, 3268 [1886].

[2]) Mitgetheilt in der Sitzung der Russ. phys.-chem. Gesellschaft am 29. April 1904. (Sitzungsbericht Nr. 5.)

[3]) Diese Berichte 37, 1479 [1904].

[4]) Durch das Symbol Su soll in dieser Abhandlung der Succinimidrest $C_2H_4<^{CO}_{CO}>N.$, durch a das Amin bezeichnet werden.

[5]) In der ersten Mittheilung steht irrthümlicherweise: $1^1/_2$ Mol.

verwendbar, erscheint aber wenig vortheilhaft, da hierbei gemäss der Gleichung:

$$2SuH + CuCl_2 + 4a = Cu(Su)_2.2a + 2a.HCl$$

die Hälfte des angewandten Amins verloren geht. Ferner wird das resultirende Product niemals in genügend reinem Zustande erhalten. Im allgemeinen bedient man sich deshalb lieber der folgenden zweiten Methode.

2. Diese Methode beruht auf der bekannten Tendenz des metallischen Kupfers zur Autoxydation.

Lässt man Kupferspähne etc. in Gegenwart von Sauerstoff mit Ammoniak oder mit einem primären Amin in Alkohollösung in Berührung kommen, so verläuft die Oxydation namentlich in Abwesenheit von Wasser recht träge, und die Menge des sich auflösenden Kupfers ist unbedeutend. Fügt man aber Succinimid hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit in wenigen Minuten dunkelblau, und die Abscheidung der rothen Verbindung findet alsbald statt. Der sich hierbei abspielende Vorgang lässt sich durch die folgende Gleichung darstellen:

$$4SuH + 4a + 2Cu + O_2 = 2(Su)_2Cu.2a + 2H_2O.$$

Zur praktischen Ausführung der Reaction verfährt man zweckmässig folgendermaassen:

In einen geräumigen Stöpselcylinder bringt man ein spiralförmig zusammengerolltes, mit Salpetersäure gereinigtes, mit Alkohol und Aether ausgewaschenes Stück Kupferdrahtnetz, fügt gepulvertes Succinimid (1 Mol.) hinzu, übergiesst mit etwa der 5-fachen Menge Alkohol von 95 pCt. und versetzt schliesslich das Ganze mit etwas mehr als der berechneten Menge Amin (1 Mol.). Die Flüssigkeit darf hierbei nicht mehr als etwa $^1/_3$ des lichten Raumes des Reactionsgefässes einnehmen. Nun füllt man den Cylinder mit Sauerstoff und schüttelt während ein paar Minuten fleissig durch. Diese Operation wird noch einige Male unter Erneuerung des Sauerstoffvorraths wiederholt. Das Succinimid geht hierbei rasch in Lösung, und die Reaction ist in der Regel während einer Viertelstunde beendigt. Das Reactionsproduct gesteht zu einem Krystallbrei, welcher auf einem Saugfilter von der Mutterlauge befreit, mit Alkohol nachgewaschen und an der Luft oder besser im Exsiccator getrocknet wird. Es lässt sich auf diese Weise in genügend reinem Zustande, und zwar in einer Ausbeute von 70—80 pCt., gewinnen.

Zur weiteren Reinigung kann das Rohproduct noch aus heissem Alkohol evtl. unter Zusatz von einigen Tropfen des entsprechenden Amins umkrystallisirt werden.

3. Bei der dritten Methode, welche als synthetisch bezeichnet werden kann, benutzt man als Ausgangsmaterial das weiter unten be-

schriebene krystallisirte Succinimidkupfer-Hexahydrat. Dieses wird mit einer alkoholischen Lösung des betreffenden Amins angerührt, wobei meistens die Reaction sofort unter Rothfärbung stattfindet. Man bringt dann das erhaltene Product durch vorsichtiges Erwärmen, wenn nöthig unter Hinzufügen von weiteren Mengen Alkohol, in Lösung und lässt in der Kälte krystallisiren.

Diese Methode ist besonders geeignet, wenn man mit einem schwer zugänglichen Amin arbeitet, das nur in geringer Menge zur Verfügung steht.

4. Schliesslich kann man zur Darstellung der Cupraminderivate des Succinimids in manchen Fällen auch so verfahren, dass man zunächst eine wässrige oder wässrig-alkoholische Cupraminhydroxydlösung nach der Oxydationsmethode herstellt und erst dann Succinimid und überschüssigen Alkohol hinzufügt:

$$Cu(2a)(OH)_2 + 2SuH = (Su)_2Cu.2a + 2H_2O.$$

Als Darstellungsmethode ist jedoch dieser Vorgang wegen schlechter Ausbeuten meistens wenig geeignet, sodass er nur theoretisches Interesse bietet.

Diammin-succinimidkupfer.

Die Ammoniakverbindung $(Su)_2Cu.2NH_3$ ist bereits in der ersten Mittheilung kurz beschrieben worden. Sie lässt sich leicht und in guter Ausbeute nach der Oxydationsmethode erhalten. Da ihre Darstellung nur wenige Minuten in Anspruch nimmt, so kann sie als vorzüglicher Vorlesungsversuch dienen.

Die folgenden Analysenresultate beziehen sich auf ein nach diesem Verfahren dargestelltes Präparat, welches zur Reinigung nur mit Alkohol und dann in vacuo über Phosphorsäureanhydrid getrocknet wurde.

0.3336 g Sbst.: 0.0902 g CuO. — 0.1300 g Sbst.: 0.0865 g H_2SO_4 (Ind. Congo)[1].

$C_8H_{14}N_4O_4Cu$.	Ber. Cu	21.64,	OH-Ionen	23.15.
	Gef. »	21.60,	»	23.08.

[1]) Die folgende einfache Methode erwies sich zur Analyse der Kupfersuccinimidverbindungen als besonders geeignet. Das Verfahren beruht darauf, dass die Kupfersalze starker Mineralsäuren ($CuSO_4$, $CuCl_2$ etc.) sich gegenüber Congo und Methylorange als vollkommen neutral verhalten. Ganz ebenso verhält sich auch das Succinimid, welches bekanntlich eine nur sehr schwache Säure vorstellt. Titrirt man nun etwa eine Succinimidverbindung, $(Su)_2Cu.2a$ (a = Amin) mit $^1/_{10}$-*n*. Schwefelsäure oder Salzsäure, in Gegenwart der genannten Indicatoren, so unterliegt die Substanz hydrolytischer Spaltung, und die basischen Bestandtheile: $Cu(OH)_2$ und 2a werden jeder für

Im zugeschmolzenen Capillarröhrchen erhitzt, fängt die Substanz von 180° an sich zu bräunen und verflüssigt sich unter vollständiger Zersetzung gegen 193°. In Wasser löst sie sich mit dunkelblauer Farbe auf. Die Lösungen, selbst die concentrirten, riechen stark nach Ammoniak. Verdünnte Lösungen färben sich bald grünlich und werden mit der Zeit trübe. Diese Erscheinungen deuten auf allmählich fortschreitende und mit der Verdünnung zunehmende hydrolytische Spaltung der Cupramminverbindung hin. Zu dem nämlichen Schluss gelangen wir auf Grund der folgenden kryoskopischen Bestimmungen und Leitfähigkeitsmessungen[1]).

C	Δ	M ber.	M gef.	i[2])
2.515	0.260	294	181	1.63
2.220	0.238	294	174	1.69
1.183	0.149	294	149	1.98

v	μ_1	μ_2	μ[3])
50	39.6	39.3	39.5
100	50.0	48.5	49.3
200	—	65.4	65.4

Mit der Zeit wachsen die Leitfähigkeitswerthe, wohl wegen der vor schreitenden Hydrolyse, allmählich an.

Eine nähere Einsicht in den Mechanismus der hydrolytischen Spaltung liess sich ferner dadurch erzielen, dass ein Zwischenglied dieser anscheinend ziemlich complicirten Reaction, das

Monoammin-triaquo-succinimidkupfer, $(Su)_2Cu(NH_3).3H_2O$, isolirt werden konnte. Diese in blauvioletten Prismen krystallisirende Substanz, welche bereits in der ersten Mittheilung erwähnt wurde, lässt sich am einfachsten in der Weise erhalten, dass man den Diamminkörper in nicht zu viel Wasser auflöst und in vacuo über

sich neutralisirt. Im ganzen werden also 4 Aequivalente Säure verbraucht. Für eine Verbindung, welche den Rest $(Su)_2Cu$, jedoch kein Amin enthält, werden aus demselben Grunde nur 2 Aequivalente Säure verbraucht etc. Die Analysenresultate lassen sich hierbei sehr bequem in Hydroxylionen ausdrücken, indem man für jedes Aequivalent Basis einen OH-Rest berechnet.

[1]) Die in dieser Mittheilung ausgeführten kryoskopischen und Leitfähigkeits-Daten haben nur orientirende Bedeutung. Eingehendere Untersuchungen sollen später publicirt werden.

[2]) C = Concentration, Δ = Gefrierpunktserniedrigung, M = Molekulargewicht, i = van't Hoff'scher Coëfficient.

[3]) v = Verdünnung in Litern, μ_1 und μ_2 = zwei unabhängige Werthe der Mol.-Leitfähigkeit, μ = Mittelwerth von μ_1 und μ_2. Die Leitfähigkeit, wurde bei 25° bestimmt.

Schwefelsäure oder in starkem Zuge verdunsten lässt. Zur Analyse wurde die Substanz vorsichtig aus warmem Wasser unter Hinzufügen von etwas Ammoniak umkrystallisirt und zwischen Fliesspapier getrocknet.

0.1726 g Sbst.: 0.0411 g CuO. — 0.2456 g Sbst.: 0.01009 g Aminstickstoff.

$C_8H_{17}N_3O_7Cu$. Ber. Cu 19.22, $^1/_3$ N 4.24.
Gef. » 19.03, » 4.11.

Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Capillarröhrchen verflüssigt sich die Substanz gegen 130°, also bei bedeutend niedriger Temperatur als die Diamminverbindung. Alkoholisches Ammoniak bewirkt Rückverwandlung in das wasserfreie $(Su)_2Cu.2NH_3$:

$$(Su)_2Cu(NH_3).3H_2O + NH_3 = (Su)_2Cu.2NH_3 + 3H_2O.$$

Auf ähnliche Weise wirken auch aliphatische Amine und Pyridin ein. Es besteht hier offenbar ein complicirter Gleichgewichtszustand, welcher in Gegenwart von überschüssigem Wasser nach der Seite der Hydrate, durch überschüssiges Ammoniak resp. Amin hingegen nach der Seite der wasserfreien Diamminkörper verschoben wird.

Für eine weitere Beurtheilung der Verhältnisse, welche zwischen der Monoammin- und der Diammin-Verbindung existiren, ist noch die folgende Umwandelung von besonderem Interesse. Die Monoammintriaquoverbindung lässt sich aus festem Diamminsuccinamidkupfer erhalten, wenn man Letzteres in einer offenen Schale über mit etwas Schwefelsäure versetztem Wasser oder einfach an der Luft für einige Zeit liegen lässt.

Die ziegelrothe Substanz verwandelt sich hierbei in wenigen Tagen in das blauviolette Hydrat.

Ein solches Verhalten der Diamminverbindung erscheint um so auffallender, als dieselbe Substanz im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure oder über Phosphorsäureanhydrid wochenlang aufbewahrt werden kann, ohne irgend welche Veränderung zu erleiden.

Offenbar besteht eine ausgesprochene Tendenz zum Uebergang vom Typus $(Su)_2Cu.2NH_3$ zu dem höheren Typus $(Su)_2Cu.NH_3.3H_2O$, falls die genügenden Mengen Wasser zur Verfügung stehen und für die Entfernung des überschüssigen Ammoniaks gesorgt wird.

Verbindungen der primären Amine.

Wie bereits mehrfach erwähnt wurde, kommt die Fähigkeit, complexe Verbindungen mit Succinimidkupfer einzugehen, auch substituirten Ammoniaken zu. Wir werden zunächst die primären Amine berücksichtigen, und zwar erscheint es am zweckmässigsten, die beiden ersten Glieder der homologen Reihe: die Methyl- und die Aethyl-

Aminverbindung, welche in ihrem Verhalten manche Anomalien aufweisen, gesondert zu behandeln.

Dimethylamin-succinimidkupfer, $(Su)_2Cu, 2CH_3.NH_2$.

Dieser Körper wird, wie die entsprechende Ammoniakverbindung, nach der Oxydationsmethode dargestellt. Bei langsamem Erkalten der heissen alkoholischen Lösungen lassen sich lange, kupferrothe Nadeln erhalten, welche sich beim Erwärmen im zugeschmolzenen Capillarröhrchen gegen 168° unter Zersetzung verflüssigen.

0.2026 g Sbst.: 0.0498 g CuO. — 0.1500 g Sbst.: 0.0911 g H_2SO_4 (Congo).

$C_{10}H_{18}N_4O_4Cu$. Ber. Cu 19.76, OH-Ionen 21.13.

Gef. » 19.64, » 21.06.

Eine Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Gefriermethode in Wasserlösung mit folgenden Resultaten ausgeführt:

$C = 1.294$ $(v = 25)$. $\Delta = 0.190$.

Ber. M 322. Gef. M 127. $i = 2.53$.

Die Leitfähigkeitsmessung ergab bei 25°:

$v = 50$. $\mu = 95.5$.

Auch hier wachsen die Leitfähigkeitswerthe beim Stehen der Lösungen allmählich an.

Die Substanz löst sich in Wasser mit dunkelblauer Farbe auf. Die Lösungen riechen nach Methylamin und verhalten sich in jeder Hinsicht ganz wie diejenigen der Diamminverbindung.

Beim Verdampfen der concentrirten, wässrigen Lösung über Schwefelsäure entsteht auch hier ein blauviolettes Hydrat, welches mit der entsprechenden Ammoniakverbindung ähnliche Zusammensetzung $(Su)_2Cu(CH_3.NH_2).3H_2O$ und analoges Verhalten zeigt. Die aus warmem, mit etwas Methylamin versetztem Wasser umgelöste Substanz wurde zur Analyse zwischen Fliesspapier getrocknet.

0.2225 g Sbst.: 0.0511 g CuO. — 0.6020 g Sbst.: 0.0253 g Aminstickstoff. — 0.1275 g Sbst.: 0.05465 g H_2SO_4 (Congo).

$C_9H_{19}N_3O_7Cu$. Ber. Cu 18.44, $^1/_3$N 4.07, OH-Ionen 14.79.

Gef. » 18.35, » 4.20, » 14.87.

Ihr Schmelzpunkt liegt gegen 118°.

Gegenüber feuchter Luft ist die wasserfreie Methylaminverbindung noch weniger beständig als die entsprechende Ammoniakverbindung. Die kupferrothen Nadeln bedecken sich in wenigen Stunden mit violetten Flecken, und die Hydratbildung schreitet rasch vor.

Di-äthylamin-diaquo-succinimid-kupfer,
$(Su)_2Cu, 2C_2H_5.NH_2, 2H_2O$.

Die Aethylaminverbindung des Succinimidkupfers konnte bisher nicht in wasserfreiem Zustande erhalten werden. Lässt man Succin-

imid und alkoholische Aethylaminlösung auf metallisches Kupfer in einer Sauerstoffatmosphäre einwirken, so entsteht eine nach obiger Formel zusammengesetzte Verbindung und zwar ganz gleich, ob man wasserfreies Aethylamin oder seine 33-proc. wässrige Lösung benutzt. Die Farbe der Substanz ist kupferroth, und überhaupt unterscheidet sich diese in ihrem äusseren Aussehen nicht wesentlich von der Methylaminverbindung. Ihr Schmelzpunkt liegt aber bei etwas niedrigerer Temperatur (156°).

Zahlreiche, mit Substanzen verschiedener Darstellung ausgeführte Analysen bestätigten die Richtigkeit der Formel $(Su)_2Cu, 2C_2H_5.NH_2, 2H_2O$.

0.2711 g Sbst.: 0.02039 g Aminstickstoff. — 0.2451 g Sbst.: 0.1235 g H_2SO_4 (Congo). — 0.1711 g Sbst.: 0.0875 g H_2SO_4 (Congo). — 0.1500 g Sbst.: 0.0759 g H_2SO_4. — 0.1500 g Sbst.: 0.0764 g H_2SO_4 (Congo). — 0.2966 g Sbst.: 0.1507 g H_2SO_4 (Methylorange). — 0.3721 g Sbst.: 0.1865 g H_2SO_4 (Methylorange). — 0.2372 g Sbst.: 0.0492 g CuO.

$C_{12}H_{26}N_4O_6Cu$.

Ber. ½N 7.28, OH-Ionen 17.62, Cu 16.48.
Gef. » 7.52, » 17.47, 17.73, 17.54, 17.66, 17.61, 17.39, » 16.57.

Molekulargewichtsbestimmung:
C = 1.547 (v = 25). $\varDelta$ = 0.189.
Ber. M 386. Gef. M 153. i = 2.52.

Leitfähigkeit bei 25°.
v = 50. μ = 90.5.

Recht eigenthümlich verhält sich die Substanz gegenüber Wasser. Die wässrigen Lösungen weisen zwar ebenso, wie es bei den vorstehenden Verbindungen der Fall ist, starke Hydrolyse auf, es lässt sich indessen aus ihnen kein krystallisirtes aminhaltiges Hydrat erhalten. Wird eine concentrirte Lösung über Schwefelsäure abgedunstet, so scheiden sich allmählich am Boden des Gefässes schöne tafelförmige Krystalle von der Farbe des Kupfervitriols ab.

Ihre Analyse lieferte auf die Formel $(Su)_2Cu.6H_2O$ des Succinimidkupfer-hexahydrates stimmende Zahlen.

0.2267 g Sbst.: 0.0494 g CuO. — 0.3502 g Sbst.: 0.02731 g N nach Kjeldahl. — 0.2268 g Sbst.: 0.0 g Aminstickstoff.

$C_8H_{20}N_2O_{10}Cu$. Ber. Cu 17.29, N 7.63, Aminstickstoff 0.0.
Gef. » 17.41, » 7.80, » 0.0.

Diese Verbindung ist mässig löslich in Wasser, kann aber daraus nicht ohne weiteres umkrystallisirt werden, da hierbei Hydrolyse stattfindet und anscheinend, wenigstens theilweise, basische Succinimidkupferderivate entstehen. Eine derartige basische Verbindung ist

bereits vor vielen Jahren von Landsberg[1]) erhalten worden, als er den Versuch machte, durch doppelten Umsatz von Kupferacetat mit Natriumsuccinimid das Succinimidkupfer darzustellen. Die Zusammensetzung der von diesem Forscher erhaltenen Körper entspricht der complicirten Formel:

$$3\,(C_8H_8O_4N_2Cu\,.\,3\,H_2O) + Cu(OH)_2$$

oder $$3\,[(Su)_2Cu\,.\,3\,H_2O] + Cu(OH)_2\ ^{2)}.$$

Die Krystalle der Hexahydrate sind einige Zeit unzersetzt haltbar, allmählich verlieren sie aber unter Verwitterung ihr Krystallwasser und werden grün. Dieser Vorgang findet theilweise sogar beim Aufbewahren der Substanz in gut verschlossenen Flaschen statt, vollständig aber erst beim anhaltenden Trocknen im Vacuumexsiccator. Die Zusammensetzung der entwässerten Substanz ist einstweilen noch nicht ermittelt worden.

Eine ausserordentlich empfindliche Reaction des Succinimidkupfers (das Hexahydrat und die entwässerte Substanz zeigen sie in gleicher Weise) besteht darin, dass man eine kleine Menge der gepulverten Substanz mit einem Tropfen von Benzyl-, Allyl- oder Isobutyl-Amin benetzt und mit einem Glasstabe umrührt. Es findet fast momentan ein Farbenumschlag statt, und der Tropfen gesteht zu einem Aggregat charakteristischer kupferrother Kryställchen der gebildeten Cupraminverbindung. Durch diese Reaction wird auch der Nachweis geliefert, dass im Hexahydrat ein unmittelbares Succinimidderivat vorliegt.

Die eben geschilderte Umwandlung, welche die Aethylaminsuccinimidkupferverbindung in wässriger Lösung erleidet, hat ihr Gegenstück in dem Verhalten dieser Substanz zur feuchten Luft. Im Gegensatz zu der entsprechenden Ammoniak- und Methylamin-Verbindung kann die Aethylaminverbindung in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre, ohne Veränderung zu erleiden, längere Zeit aufbewahrt werden. Offenbar besteht hier keine Tendenz zur Bildung einer Monoaminoverbindung $(Su)_2Cu,\ C_2H_5\,.\,NH_2,\ 3\,H_2O$. Es scheint die Möglichkeit nicht ausgeschlossen zu sein, dass dieser Umstand gewissermaassen darin seine Erklärung findet, dass die Aethylaminverbindung selbst wasserhaltig ist und somit einem höheren Typus als die entsprechenden NH_3- und $CH_3\,.\,NH_2$-Derivate angehört.

---

[1]) Ann. d. Chem. 215, 172.

[2]) Auch eine andere Succinimidkupferverbindung von ähnlicher Zusammensetzung ist von Landsberg erhalten worden.

Den Succinimid-Kupferverbindungen des Methyl- und Aethyl-Amins schliesst sich eine ganze Reihe Cupraminderivate des Succinimids an, welche sich von höheren primären Aminen ableiten. Diese Körper [1]) sind sämmtlich nach der Formel $(Su)_2Cu . 2a$ zusammengesetzt und stellen kupferrothe bis braunrothe, krystallinische Körper vor, welche aus heissem Alkohol oft in sehr charakteristischer Form — als asbestähnliche, verfilzte, lachsfarbene Masse — erhalten werden. Unter dem Mikroskop besteht diese aus sehr langen und dünnen Nadeln, welche ein an Schimmelpilzmycel lebhaft erinnerndes Bild bieten [2]).

Die beiden Aminmoleküle sind in der Regel sehr fest gebunden. Sie entweichen weder im Exsiccator, noch an feuchter Luft. Selbst bei 100° sind die Verbindungen noch recht beständig. Auch besitzen sie keine wahrnehmbare Tendenz, Wasser zu addiren. Ihre Löslichkeit in Wasser vermindert sich mit steigendem Molekulargewicht des entsprechenden Amins, gleichzeitig aber wächst die Löslichkeit in Aether, Chloroform, Benzol, Aceton und ähnlichen Solventien. Die Schmelz- resp. Zersetzungs-Temperaturen liegen zum grössten Theil gegen 160—170°.

Ausser den bereits beschriebenen Cupraminderivaten des Succinimids sind solche noch für die folgenden primären Amine dargestellt und analysirt worden.

n-Propylamin, die vier isomeren Butylamine (*n*, *iso*, *sec.*, *tert.*), Isoamylamin, *n*-Hexylamin und Camphylamin.

Um Wiederholungen zu vermeiden, sollen die einzelnen Verbindungen nicht beschrieben werden. Ihre Haupteigenschaften ebenso wie ein Theil der Analysenresultate sind in der am Schluss der Abhandlung befindlichen Tabelle zusammengestellt.

Verhalten der secundären Amine.

Bei den secundären Aminen scheint die Fähigkeit, mit $(Su)_2Cu$ rothgefärbte Diaminverbindungen einzugehen, im Vergleich mit den primären Aminen bedeutend abgeschwächt zu sein. Wasserfreie Diaminverbindungen konnten überhaupt nicht dargestellt werden. Eine beständige wasserhaltige Verbindung ist nur für das Dimethylamin erhalten worden. Diäthylamin giebt zwar einen rothgefärbten Körper,

---

[1]) Die Allylamin- und Benzylamin-Verbindungen sind bereits in der vorläufigen Mittheilung beschrieben worden.

[2]) Diese eigenthümliche Form scheint aber nur bei den Derivaten solcher Amine aufzutreten, welche ein primäres Alkoholradical enthalten. Sie existirt z. B. bei den Derivaten des *n*-Butyl- und Isobutyl-Amins nicht, jedoch bei denjenigen des *sec.* und *tert.* Butylamins.

wenn man es auf das Hexahydrat $(Su)_2Cu.6H_2O$ einwirken lässt, die gebildete Substanz zersetzt sich aber ausserordentlich leicht an der Luft, namentlich in Gegenwart von Feuchtigkeit, und konnte deshalb nicht näher untersucht werden.

Folgende secundäre Amine geben, mit dem Hexahydrat in Gegenwart von etwas Alkohol zusammengebracht, überhaupt keine Verbindung der rothen Reihe, wenngleich hierbei das Succinimidkupfer mit blauer Farbe in Lösung geht:

Dipropylamin (norm.), Diisobutylamin, Diisoamylamin, Dibenzylamin (?), Methylbenzylamin und Aethylbenzylamin.

Auch konnte bei dieser Gelegenheit keine anderweitige krystallinische Verbindung isolirt werden.

Bis-dimethylamin-diaquo-Succinimidkupfer, $(Su)_2Cu, 2(CH_3)_2NH, 2H_2O$.

Diese Verbindung, welche mit dem bereits beschriebenen Aethylaminderivat isomer ist, wird am besten nach der Oxydationsmethode unter Verwendung von käuflicher 33-procentiger Dimethylaminlösung erhalten. Sie lässt sich aus heissem Alkohol in Gegenwart von etwas freiem Amin unzersetzt umkrystallisiren. Zur Analyse wurde die Substanz zwischen Fliesspapier getrocknet.

0.1840 g Sbst.: 0.0377 g CuO. — 0.2815 g Sbst.: 0.0580 g CuO. — 0.2893 g Sbst.: 0.02124 g Aminstickstoff. — 0.3509 g Sbst.: 0.02628 g Aminstickstoff. — 0.1406 g Sbst.: 0.07084 g H_2SO_4 (Methylorange). — 0.2688 g Sbst.: 0.1356 g H_2SO_4 (Congo). — 0.1342 g Sbst.: 0.0678 g H_2SO_4 (Congo).

$(C_{12}H_{26}N_4O_6)Cu$.

Ber.	Cu 16.48,	$^1/_2$ N 7.28,	OH-Ionen 17.62.
Gef.	» 16.37, 16.46,	» 7.34, 7.49,	» 17.47, 17.50, 17.52.

Der Körper stellt ein dunkelbraunrothes Krystallpulver vor, das sich unter dem Mikroskop als Aggregat kurzer Prismen, welche anscheinend dem tetragonalen System angehören, erweist.

Die Substanz ist viel leichter löslich in Wasser und besonders in Alkohol, als die entsprechende Aethylaminverbindung. Ihr Schmelzpunkt liegt gegen 133°.

Die wässrigen Lösungen sind blaugrün gefärbt, riechen nach Dimethylamin und werden bei starkem Verdünnen trübe. Ueber den Grad der hierbei stattfindenden Hydrolyse können folgende Daten einige Auskunft geben:

Molekulargewichtsbestimmung:
$c = 1.547$ $(v = 25)$; $\Delta = 0.22$.
Ber. M 386. Gef. M 132. $i = 2.94$.

Leitfähigkeit bei 25°:
$v = 50$. $\mu = 112.1$.

Verhalten der tertiären Amine.

Tertiäre Amine der aliphatischen Reihe sind überhaupt nicht befähigt, mit Succinimidkupfer fassbare Verbindungen einzugehen. Folgende Amine wurden in dieser Hinsicht mit negativem Resultat untersucht:

Trimethylamin, Triäthylamin, Tripropylamin (normal), Triisobutylamin, Triisoamylamin, Tribenzylamin.

Oxydirt man metallisches Kupfer in Gegenwart von einem tertiären Amin, so geht die Reaction recht träge von statten, die Flüssigkeit wird allmählich[1]) grünlichblau und scheidet ein Krystallpulver ab, welches aus dem Hexahydrat, $(Su)_2Cu.6H_2O$, besteht.

Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man in wässrigem Alkohol Kupferchlorid und Succinimid auflöst und mit 33-proc. Trimethylaminlösung versetzt. Die Gegenwart des tertiären Amins scheint das Reactionsproduct vor der Hydrolyse zu schützen, was vielleicht auf die Existenz recht unbeständiger, in wässriger Lösung stark dissociirter Verbindungen der tertiären Amine mit dem Succinimidkupfer hindeutet[2]).

Ein abweichendes Verhalten zeigen dagegen gewisse heterocyclische Amine mit tertiär gebundenem Stickstoff, und vor allem solche, die einen Pyridinkern enthalten, z. B. Pyridin, Picolin, Chinolin, Isochinolin etc.

Eingehender wurde nur das

Dipyridin-succinimidkupfer, $(Su)_2Cu.2C_5H_5N$,

untersucht. Diese Verbindung lässt sich sowohl nach der Oxydationsmethode, als auf synthetischem Wege aus Succinimidkupfer und Pyridin in alkoholischer Lösung erhalten. Ihre Analyse ergab:

0.2212 g Sbst.: 0.0422 g CuO. — 0.1960 g Sbst.: 0.0370 g CuO.

$C_{18}H_{18}N_4O_4Cu$. Ber. Cu 15.22. Gef. Cu 15.24, 15.08.

Die Verbindung stellt ein braunrothes Krystallpulver vor, welches sich beim Erwärmen im Capillarröhrchen gegen 175° unter Zersetzung verflüssigt und längere Zeit ohne Veränderung im Vacuumexsiccator

---

[1]) Es ist zweckmässig, den Vorgang bei etwa 40—50° sich abspielen zu lassen.

[2]) Es ist recht bemerkenswerth, dass eine ähnliche Wirkung auch von so schwachen Basen, wie Harnstoff und selbst Dimethylpyron, ausgeübt wird. Bei der Oxydation von Kupfer in Gegenwart von Succinimid und Harnstoff wurde das Hexahydrat erhalten, welches bei der Analyse folgende Resultate ergab:

0.1073 g Sbst.: 0.0233 g CuO.

$(Su)_2Cu.6H_2O$. Ber. Cu 17.29. Gef. Cu 17.35.

über Schwefelsäure aufbewahrt werden kann. Sie löst sich in Wasser sehr leicht mit blauer Farbe auf. Die Lösungen riechen stark nach Pyridin.

Kryoskopisches Verhalten:

$c = 1.665$ ($v = 25$). $\Delta = 0.192$.

Ber. M 418. Gef. M 162. $i = 2.58$.

Leitfähigkeit:

$v = 50$. $\mu = 3.05$.

Die Molekularleitfähigkeit ist also hier bedeutend kleiner, als bei den Verbindungen der aliphatischen Amine. Vielleicht steht dieses mit der kleinen Affinitätsconstante des Pyridins in Zusammenhang.

Löst man die braunrothe Pyridinverbindung in etwas Wasser auf und lässt über Schwefelsäure verdunsten, so scheiden sich sehr schöne, blauviolette, nadelförmige oder prismatische Krystalle aus, welchen nach der Analyse die Formel $(Su)_2Cu.C_5H_5N.H_2O$ zuzukommen scheint.

0.2254 g Sbst.: 0.0500 g CuO. — 0.2315 g Sbst.: 0.0516 g CuO. — 0.3411 g Sbst.: 0.07515 g Pyridin[1]). — 0.3514 g Sbst.: 0.07354 g Pyridin.

$C_{13}H_{15}N_3O_5Cu$. Ber. Cu 17.82, Pyridin 22.16.

Gef. » 17.72, 17.81, » 22.03, 20.93.

Die wasserfreie Pyridinverbindung ist demnach der Ammoniak- und der Methylamin-Verbindung insofern ähnlich, als sie befähigt ist, in Gegenwart von Wasser 1 Mol. Pyridin zu verlieren, jedoch scheint hier diese Reaction keinen Uebergang zum höheren Typus zu bewirken[2]).

Löst man nun die violette Verbindung in Wasser auf und lässt wiederum über Schwefelsäure verdunsten, oder führt einen ähnlichen Versuch mit der Dipyridinverbindung in Gegenwart von viel Wasser aus, so scheiden sich am Boden des Gefässes grosse, kupfervitriolähnliche Krystalle ab, welche sich als das Hexahydrat des Succinimids erwiesen.

0.1684 g Sbst.: 0.0458 g H_2SO_4.

$C_8H_{20}N_2O_{10}Cu$. Ber. OH-Ionen 9.25. Gef. OH-Ionen 9.44.

Diese Reaction ist zur Zeit die bequemste Methode, um das Hexahydrat in grösseren Mengen darzustellen[3]).

---

[1]) Titrimetrisch (nach Abtreiben mit Magnesia) in Gegenwart von Methylorange bestimmt.

[2]) Der Wassergehalt der violetten Pyridinverbindung soll durch neue, an verschiedenen Präparaten ausgeführte Analysen verificirt werden.

[3]) Die hierzu erforderliche Dipyridinverbindung wird am besten nach der Oxydationsmethode dargestellt, wobei man zweckmässig das Reactionsgemisch auf etwa 40° erwärmt.

Die Hydrolyse des Dipyridinsuccinimidkupfers verläuft so[illegible] in zwei Phasen gemäss den folgenden Gleichungen:

$$(Su)_2Cu.2Py + H_2O = (Su)_2Cu.Py.H_2O + Py.$$

$$(Su)_2Cu.Py.H_2O + 5H_2O = (Su)_2Cu.6H_2O + Py.$$

Theoretisches.

Obschon das Studium der Kupfersuccinimidderivate bei weitem noch nicht abgeschlossen ist, sei es mir doch gestattet, bereits jetzt einige allgemeine Ergebnisse dieser Untersuchung kurz zusammenzufassen.

Besonderes Interesse bieten selbstverständlich die rothen Diaminverbindungen, welche in ihrer Zusammensetzung, Entstehungsweise und Farbe, sowie in vielen anderen Eigenschaften grosse Analogie untereinander aufweisen, und eine recht charakteristische Gruppe complexer Verbindungen vorstellen.

Was zunächst den Beständigkeitsgrad dieser Verbindungen anbetrifft, so ist besonders hervorzuheben, dass derselbe in keinem unmittelbaren Verhältniss zur Affinitätsconstante der entsprechenden Amine zu stehen scheint; denn die Fähigkeit, beständige Verbindungen einzugehen, kommt ebenso den stärksten Basen (Aethylamin, Dimethylamin etc.) wie den schwächsten (Pyridin, Chinolin etc.) zu.

Im Gegentheil, scheint hier die Constitution des in Frage stehenden Amins maassgebend zu sein. So haben wir bereits darauf hingewiesen, dass die grösste Beständigkeit den Verbindungen der primären Amine zukommt. Verbindungen der secundären Amine sind nur für die ersten Glieder der homologen Reihe, diejenigen der tertiären aliphatischen Amine überhaupt nicht darstellbar. Die Affinität des Complexes $(Su)_2Cu$ zu den beiden Aminmolekülen nimmt also beim Uebergang von den primären zu den secundären und tertiären Aminen regelmässig ab.

Ferner ist es von Interesse, dass auch bei tertiären Aminen die Fähigkeit, beständige Succinimidverbindungen zu bilden, nicht blos durch Basicitätsverhältnisse bedingt wird; denn das stark basische Trimethylamin verbindet sich ebenso wenig mit Succinimidkupfer wie das schwach basische Triamylamin. Die Sonderstellung, welche einige Basen der Pyridinreihe einnehmen, lässt sich vielmehr durch die gesteigerte Reactionsfähigkeit des tertiären Stickstoffatoms erklären, welches unter dem Einfluss der benachbarten, cyclisch gebundenen Kohlenstoffatome steht. In ähnlichen Verhältnissen befindet sich zum Beispiel die Carbonylgruppe in den cyclischen Polymethylenketonen,

welche nach den Versuchen von Petrenko-Kritschenko[1]) gesteigerte Reactionsfähigkeit gegenüber Hydroxylamin und Phenylhydrazin aufweisen.

Constitution. Ueber die chemische Function der Cupraminderivate des Succinimids lässt sich vorläufig nicht viel aussagen. Offenbar gehören diese Verbindungen den complexen Cuprammoniumsalzen an. Das Succinimid[2]) spielt hierbei die Rolle einer schwachen Säure, und zwar wird in Anbetracht der grossen Beständigkeit, welche die meisten zur Diaminreihe gehörigen Körper auszeichnet, der Schluss wohlberechtigt erscheinen, dass hier der Imidstickstoff mit dem Kupferatom in unmittelbarer Verbindung steht. Ist dies aber der Fall, so ergiebt sich für die Verbindungen $(Su)_2Cu.2a$ die allgemeine Coordinationsformel $[(Su)_2Cu.2a)]$, in welcher 4 Coordinationsstellen des Kupferatoms besetzt sind.

Allerdings sollten hiernach die Diaminverbindungen keine ionisirbaren Succinimidreste enthalten, während thatsächlich das Gegentheil der Fall ist; jedoch erscheint dieser Einwurf nicht stichhaltig, wenn man bedenkt, dass die betreffenden Verbindungen in wässriger Lösung hydrolytisch gespalten sind, wobei neue ionisirbare Verbindungen entstehen können.

Ob nicht etwa derartige ionisirbare Körper in den violetten Triaquoverbindungen vorliegen, welchen in diesem Falle die Coordinationsformel, $[Cu.a.3H_2O]Su_2$, zukommen würde, lässt sich vorläufig nicht entscheiden, ist aber an und für sich nicht unwahrscheinlich.

Vielleicht werden sich diese und andere ähnliche Fragen beantworten lassen, nachdem das kryoskopische Verhalten und die Leitfähigkeit der Kupfersuccinimidderivate eingehender studirt worden ist, als es bisher geschehen konnte, und zwar wird es hierbei von besonderem Interesse sein, auch die nichtwässrigen Lösungen zu berücksichtigen.

Farbenverhältnisse. Recht eigenthümliche Verhältnisse bieten die Cupraminsuccinimidderivate in Bezug auf ihre Farbe. Die Verbindungen der Diaminreihe sind sämmtlich kupferroth oder braunroth gefärbt[3]); verlieren sie, unter Hinzutreten von Wasser, ein Atom Amin, so resultiren violett gefärbte Monoaminverbindungen; macht schliesslich die Hydrolyse noch einen Schritt weiter, so entsteht das hellblaue aminfreie Hexahydrat, $(Su)_2Cu.6H_2O$.

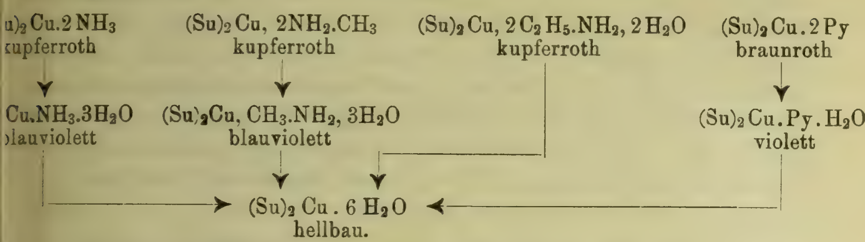
---

[1]) Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 33, 432; 35, 146.

[2]) Vergl. Walden, Zeitschr. für physikal. Chem. 8, 484. Rubzoff, Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 17, 277; Landsberg, loc. cit.

[3]) Die meisten Verbindungen $CuX_2.2a$ sind grün oder blaugrün gefärbt.

Diese Verhältnisse sind in der folgenden Zusammenstellung veranschaulicht:



Die Reihenfolge der Farbentöne: roth-violett-blau wird bekanntlich nach der von Schütze[1]) vorgeschlagenen Nomenclatur als bathochrom (Vertiefung der Farbe) bezeichnet und entspricht einem allmählichen Vorrücken eines Absorptionsstreifens von dem ultravioletten zum rothen Ende des Spectrums. Gewöhnlich wird, insofern man sich auf analoge Verbindungen beschränkt, eine solche Farbenveränderung durch Anhäufung von gewissen bathochromen Atomgruppen im Molekül bedingt. Nun ist es leicht ersichtlich, dass in unserem Falle als solche bathochromen Gruppen weder die Aminmoleküle, noch die Wassermoleküle zu betrachten sind.

Diaminverbindungen.

Substanz	Schmelzpunkt	*i.* v = 25	*μ.* v = 50	Cu ber.	Cu gef.
$(Su)_2Cu, 2NH_3$	193°	1.98	39.5	21.64	21.60
$(Su)_2Cu, 2CH_3.NH_2$	168°	2.53	95.5	19.76	19.64
$(Su)_2Cu, 2C_2H_5.NH_2, 2H_2O$	156°	2.52	90.5	16.48	16.57
$(Su)_2Cu, 2C_3H_7.NH_3$ *n.*	167°	2.57	72.6	16.83	16.92
$(Su)_2Cu. 2C_4H_9.NH_2$ *n.*	166°	—	—	15.67	15.60
» *iso.*	171°	—	—	15.67	15.66
» *sec.*	—	—	—	15.67	15.56
» *tert.*	161°	—	—	15.67	15.60
$(Su)_2Cu, 2C_5H_{11}.NH_2$ *iso.*	171°	—	—	14.65	14.94
$(Su)_2Cu, 2C_6H_{13}.NH_2$ *n.*	161°	—	—	13.76	13.63
$(Su)_2Cu, 2C_3H_5.NH_2$	172°	—	—	17.01	16.83
$(Su)_2Cu, 2C_6H_5.CH_2.NH_2$	181°	—	—	13.42	13.34
$(Su)_2Cu, 2C_9H_{15}.CH_2.NH_2$[2])	—	—	—	11.23	11.38
$(Su)_2Cu, 2{CH_3 \atop CH_3}>NH.2H_2O$	133°	2.94	112.1	16.48	16.42
$(Su)_2Cu, 2C_5H_5N$[3])	175°	2.58	3.05	15.22	15.16

[1]) Zeitschr. für physikal. Chem. 9, 109.
[2]) Camphylaminverbindung.
[3]) Pyridinverbindung.

Die Vertiefung der Farbe wird hier vielmehr dadurch bedingt, dass die Anzahl der Aminmoleküle im Complexmolekül der Succinimidverbindungen allmählich abnimmt. Inwieweit die Farbe dieser Verbindungen von ihrer Constitution abhängt, muss vorläufig dahingestellt werden. Vielleicht spielt hierbei die Bindungsweise des Succinimidrestes mit dem Kupferatom auch eine gewisse Rolle. Andererseits darf aber auch nicht ausser Acht gelassen werden, dass durch Basicitätsabschwächung auch in manchen organischen Farbstoffen Vertiefung der Farbe[1]) erzielt werden kann.

Nachschrift.

In dem hier soeben eingetroffenen 9. Heft der »Berichte« befindet sich die Abhandlung von H. Ley, in welcher u. a. ebenfalls das Hexahydrat des Succinimidkupfers[2]) beschrieben ist. Dasselbe wurde auf anderem Wege, als von mir, erhalten, jedoch erweisen sich die Eigenschaften als ganz dieselben.

---

516. Emil Fischer: Synthese von Polypeptiden. XIII. Chloride der Aminosäuren und Polypeptide und ihre Verwendung zur Synthese.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. August 1905.)

Durch Schütteln mit Acetylchlorid und Phosphorpentachlorid lassen sich manche Aminosäuren in chlorhaltige Producte verwandeln, die nach Zusammensetzung und Reactionen als die salzsauren Salze ihrer Chloride von der allgemeinen Formel $R.CH(NH_3Cl).COCl$ aufzufassen sind. Speciell beschrieben wurden in der Mittheilung IX[3]) die Derivate des racemischen Alanins, der Aminobuttersäure und des Leucins. Für die letzte Verbindung wurde dann ferner gezeigt, dass sie mit Glykocollester sich leicht zum Leucylglycinester verkuppeln lässt.

Bei der weiteren Prüfung dieser vielversprechenden synthetischen Methode hat sich gezeigt, dass alle einfachen Aminosäuren unter

---

[1]) Vergl. Stock, Journ. für prakt. Chem. 47, 401. Kehrmann, Arch. des sciences physiques et naturelles de Genève 10, 97.

[2]) Das Hexahydrat ist von mir bereits vor einem Jahre in dem Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. beschrieben worden (Sitzungsbericht Nr. 5, Jahrg. 1904).

[3]) Diese Berichte 38, 606 [1905].

richtig gewählten Bedingungen in die entsprechenden Chlorderivate verwandelt werden können. Genauer beschrieben sind im Nachfolgenden die Derivate des Glykocolls, *d*-Alanins und des racemischen Phenylalanins. Grössere Schwierigkeiten zeigten sich bei den Diamino- und Oxyamino-Säuren, weil hier als Nebenproducte wechselnde Mengen von phosphorhaltigen Substanzen entstehen. Dasselbe gilt für die Ester der Aminosäuren, deren heftige Reaction mit Phosphorpentachlorid schon in der Mittheilung IX erwähnt ist. Aehnlich den gewöhnlichen Aminen erzeugen sie dabei complicirte Phosphorverbindungen. Dagegen hat sich die Reaction auf zwei Polypeptide, das Leucyl-glycin und das Leucyl-glycyl-glycin, anwenden lassen.

Beide liefern Derivate mit 2 Chloratomen, die ich auch als die Hydrochlorate der Chloride von der Formel:

$$C_4H_9.CH(NH_3Cl).CO.NH.CH_2.COCl$$

und $C_4H_9.CH(NH_3Cl).CO.NH.CH_2.CO.NH.CH_2.COCl$

betrachte.

Alle diese Producte lassen sich verhältnissmässig leicht mit den Estern der Aminosäuren vereinigen; dabei entstehen zunächst Ester von höheren Polypeptiden, die durch Verseifung mit Alkali in die entsprechenden Peptide verwandelt werden können. So wurden aus den beiden zuvor erwähnten Substanzen durch Kuppelung mit Leucinester bezw. Glycinester das bisher unbekannte Leucyl-glycyl-leucin, $C_4H_9.CH(NH_2).CO.NH.CH_2.CO.NH.CH(C_4H_9).COOH$ und das schon auf anderem Wege gewonnene Leucyl-diglycyl-glycin, $C_4H_9.CH(NH_2).CO.(NH.CH_2.CO)_2.NH.CH_2.COOH$, erhalten.

Auf dieselbe Art konnte das Phenylalanin in Phenylalanyl-glycin, $C_6H_5.CH_2.CH(NH_2).CO.NH.CH_2.COOH$, verwandelt werden.

Besonders gute Dienste leistet diese Methode für den Aufbau von optisch-activen Polypeptiden, wie die Untersuchung des *d*-Alanins gezeigt hat. Durch Combination seines Chlorids mit dem Glykocollester entsteht das stark drehende *d*-Alanyl-glycin, das optische Isomere des früher auf anderem Wege gewonnenen *l*-Alanyl-glycins[1]. Ferner liess sich durch Kuppelung mit *d*-Alaninester das bisher unbekannte *d*-Alanyl-*d*-alanin gewinnen, dessen Untersuchung aber noch nicht abgeschlossen ist.

Salzsaures Glycylchlorid, $CH_2(NH_3Cl).COCl$.

Nachdem manche Versuche, das gewöhnliche, aus Wasser krystallisirte Glykocoll in das salzsaure Chlorid zu verwandeln, fehlgeschlagen waren, führte eine zufällige Beobachtung auf den richtigen Weg.

[1]) E. Fischer und O. Warburg, Ann. d. Chem. 340, 165 [1905].

Es ist nur nöthig, das Glykocoll in wenig warmem Wasser zu lösen, dann durch einen grossen Ueberschuss von absolutem Alkohol rasch zu fällen, das so erhaltene Präparat sorgfältig bei 100° zu trocknen, zu pulverisiren und durch ein feines Haarsieb zu treiben.

Werden 10 g der so vorbereiteten Aminosäure mit 200 ccm frischem Acetylchlorid in einer Schüttelflasche übergossen, in Eiswasser gekühlt und dann unter kräftigem Schütteln 31 g frisches und rasch gepulvertes Phosphorpentachlorid in 2 Portionen zugegeben, so verwandelt sich das feine Pulver in ein krystallinisches Product, das in der Flüssigkeit fein vertheilt ist. Nachdem das Schütteln bei 0° etwa 20 Minuten gedauert hat, wird es auf der Maschine bei gewöhnlicher Temperatur erst eine Stunde und dann nach Zusatz von weiteren 3 g Phosphorpentachlorid noch 4 Stunden fortgesetzt. Nun filtrirt man in dem früher empfohlenen Apparate[1]), wäscht zuerst mit Acetylchlorid, später mehrmals mit trocknem Petroläther und trocknet im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid.

0.1792 g Sbst.: 26.6 ccm $^1/_{10}$-$AgNO_3$. — 0.1756 g Sbst.: 26.4 ccm $^1/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_2H_5ONCl_2$. Ber. Cl 54.6. Gef. Cl 52.7, 53.4.

Die analysirten Proben, die von verschiedenen Darstellungen herrührten, waren frei von Phosphor. Die Differenz zwischen der gefundenen und der berechneten Chlormenge zeigt, dass die Präparate nicht ganz rein waren, aber die Annäherung ist doch andererseits so gross, dass man angesichts der Analogie mit den Derivaten der anderen Aminosäuren über die Zusammensetzung des Productes nicht zweifelhaft sein kann. Dazu kommt die Aehnlichkeit des Verhaltens. Uebergiesst man die Substanz mit dem mehrfachen Gewicht absoluten Alkohols, so tritt alsbald starke Erwärmung und Lösung ein, und bald nachher beginnt die Krystallisation des salzsauren Glykocollesters.

Die Ausbeute betrug 9 g, das ist nur 53 pCt. der Theorie; in der That geht ein erheblicher Theil des Glykocolls in ein Product über, das sich in Acetylchlorid löst. Es bleibt als dunkelrothes Oel zurück, wenn die Acetylchlorid-Mutterlauge bei geringem Druck verdampft wird, und lässt sich von dem anhaftenden Phosphoroxychlorid durch Waschen mit Petroläther trennen. Auch dieses Oel löst sich unter Erwärmen in Alkohol, und bei starkem Abkühlen scheidet sich aus der Flüssigkeit salzsaurer Glykocollester ab; aber seine Menge ist verhältnissmässig gering.

Anders verläuft, wie schon erwähnt, die Wirkung des Phosphorpentachlorids auf Glykocoll, das aus Wasser krystallisirt ist.

---

[1]) Diese Berichte 38, 616 [1905].

Wird dieses nach scharfem Trocknen, Pulvern und Sieben ganz genau in der vorher angegebenen Weise mit Acetylchlorid und Phosphorpentachlorid behandelt, so geht der grösste Theil in Lösung. Der Rückstand ist ein schweres krystallinisches Pulver, dessen Menge nur 15—20 pCt. der angewandten Aminosäure beträgt, das sich nicht mit Alkohol erwärmt und dessen Chlorgehalt selbst hinter dem des salzsauren Glykocolls weit zurückbleibt.

Beim Verdampfen der Acetylchlorid-Mutterlauge bleibt ebenfalls ein dunkelrothes Oel, das durch Waschen mit Petroläther von dem anhaftenden Phosphoroxychlorid befreit werden kann. Es löst sich in Alkohol unter lebhafter Erwärmung, und aus dieser Flüssigkeit kann man durch Abkühlen bezw. Einengen salzsauren Glykocollester isoliren; aber seine Menge entspricht nur etwa 20 pCt. des angewandten Glykocolls. Es müssen also bei der Wirkung des Phosphorpentachlorids auf das Glykocoll andere Körper in erheblicher Menge entstehen, die durch Alkohol nicht glatt in Glykocollester zurückverwandelt werden.

Bevor deren Zusammensetzung bekannt ist, scheint es mir schwierig, den merkwürdigen Unterschied zwischen dem aus Wasser krystallisirten und dem mit Alkohol gefällten Glykocoll richtig zu beurtheilen. Am nächsten liegt der Gedanke, dass der Grad der Vertheilung hier eine Rolle spielt. Da aber die Pulverung und die Siebung in beiden Fällen ganz gleich war, so halte ich diese Erklärung doch nicht für ausreichend, und ich neige mehr zu der Ansicht, dass es sich um verschiedene Zustände des Glykocolls handelt, die auf Isomerie schliessen lassen. Ich will jedoch diese interessante Frage nicht eingehender behandeln, bis die thatsächlichen Beobachtungen ein vollkommeneres Bild geben.

Salzsaures *d*-Alanylchlorid, $CH_3.CH(NH_3Cl).COCl$.

Für die folgenden Versuche diente reines *d*-Alanin, das aus Seide gewonnen war. Verwendet man das aus Wasser krystallisirte Präparat, so bleibt die Chlorirung auch bei höchst fein gepulvertem Material recht unvollständig, und es gelang nicht, den Chlorgehalt über 41.5 pCt. zu bringen, während für das reine salzsaure Alanylchlorid 49.24 pCt. berechnet sind. Bessere Resultate wurden durch den Kunstgriff erzielt, der beim Glykocoll erwähnt ist; dementsprechend war das *d*-Alanin aus heisser, concentrirter, wässriger Lösung durch absoluten Alkohol gefällt, bei 100° getrocknet, dann nochmals gepulvert und durch ein Haarsieb getrieben.

5 g des so vorbereiteten *d*-Alanins werden mit 100 ccm frisch destillirtem Acetylchlorid übergossen, auf 0° abgekühlt und dazu in 2 Portionen 14 g rasch gepulvertes, frisches Phosphorpentachlorid unter kräftigem Schütteln

zugefügt. Das feine Pulver verwandelt sich dabei in eine krystallinische Masse, welche die ganze Flüssigkeit erfüllt. Das Schütteln wird zuerst bei 0^0 etwa 20 Minuten und dann bei gewöhnlicher Temperatur noch 3 Stunden fortgesetzt. Die Filtration und die weitere Behandlung des Productes erfolgt ebenso wie beim Glykocoll. Die Ausbeute beträgt etwa 6 g. Das so erhaltene Präparat ist auch noch nicht ganz rein, denn der Chlorgehalt bleibt $1^1/_2 - 2$ pCt. unter dem berechneten, wie folgende maassanalytische Bestimmungen zeigen, bei denen das abgewogene Chlorid in kaltem Wasser gelöst und mit Silberlösung titrirt wurde.

0.1780 g Sbst.: 23.75 ccm $^1/_{10}$-$AgNO_3$. — 0.4430 g Sbst.: 59.58 ccm $^1/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_3H_7ONCl_2$. Ber. Cl 49.2. Gef. Cl 47.4, 47.8.

Behufs Prüfung, ob das Product noch optisch-activ sei, wurden 0.6366 g in ungefähr 5 ccm eiskaltem Wasser gelöst. Die Flüssigkeit wog 5.554 g, hatte das specifische Gewicht 1.0416 und drehte bei 20^0 im 1 dcm-Rohr Natriumlicht 0.75^0 nach rechts. Hieraus berechnet sich für das im Präparat enthaltene salzsaure Alanin $[\alpha]_D^{20^0}$ + 7.23^0, während der Werth für reines salzsaures *d*-Alanin + 9.55^0 ist. Mithin waren vom *d*-Alanin durch die Ueberführung in das Chlorid und dessen Rückverwandlung in die Aminosäure ungefähr 25 pCt. racemisirt worden.

Nimmt man den ungünstigsten Fall an, dass bei der Zersetzung des Chlorids durch Wasser garkeine Racemisirung erfolgt, so würde das salzsaure Alanylchlorid noch 75 pCt. des optisch-activen Körpers enthalten. Infolgedessen ist es für die Synthese von activen Dipeptiden, wie im Folgenden gezeigt wird, noch ein recht brauchbares Material.

Salzsaures Phenylalanylchlorid, $C_6H_5.CH_2.CH(NH_3Cl).COCl$.

Als Material diente synthetisches Phenylalanin, das aus Benzylmalonsäure gewonnen war[1]).

Uebergiesst man 5 g der scharf getrockneten und sorgfältig pulverisirten Aminosäure mit 100 ccm frischem Acetylchlorid, kühlt in Eiswasser und fügt dann unter Schütteln 7.5 g frisches, rasch gepulvertes Phosphorpentachlorid in 2 Portionen zu, so findet die Hauptreaction ziemlich rasch statt, wie man an dem theilweisen Verschwinden des Phosphorpentachlorids beobachten kann. Dann aber geht der Process langsam weiter und erst nach 24-stündigem Schütteln auf der Maschine war die Chlorirung vollständig. Das Product war dann als feines Pulver in der Flüssigkeit suspendirt. Es wurde ebenso behandelt, wie das Präparat aus Glykocoll und war nach dem Trocknen ein farbloses, lockeres Pulver. Die Ausbeute betrug 5.2 g.

---

[1]) Diese Berichte 37, 3064 [1904].

0.1956 g Sbst.: 17.70 ccm $^1/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_9H_{11}ONCl_2$. Ber. Cl 32.3. Gef. Cl 32.1.

In Alkohol löst sich die Chlorverbindung sofort unter Erwärmung und liefert dabei in grosser Menge Phenylalaninester.

Salzsaures Leucyl-glycylchlorid,
$C_4H_9 . CH(NH_3Cl) . CO . NH . CH_2 . COCl$.

Die Reaction verläuft unter genau den gleichen Bedingungen wie bei den einfachen Aminosäuren. Selbstverständlich muss auch das Dipeptid sehr fein gepulvert sein. Angewandt wurden 5 g Leucylglycin, 100 ccm Acetylchlorid und 6 g Phosphorpentachlorid. Anfangs löst sich das Dipeptid theilweise, aber bald nachher scheidet sich das Chlorid ab, indem es die Flüssigkeit als sehr feine Masse erfüllt. Nach 2-stündigem Schütteln auf der Maschine bei gewöhnlicher Temperatur wurde der Niederschlag wie gewöhnlich filtrirt, gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Das Präparat enthielt aber etwas zu wenig Chlor.

0.2330 g Sbst.: 18.1 ccm $^1/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_8H_{16}O_2N_2Cl_2$. Ber. Cl 29.2. Gef. Cl 27.6.

Salzsaures Leucyl-glycyl-glycylchlorid,
$C_4H_9.CH(NH_3Cl).CO.NH.CH_2.CO.NH.CH_2.COCl$.

1 g Leucylglycylglycin, das bei 100° getrocknet, dann fein gepulvert, durch ein Haarsieb getrieben und abermals getrocknet war, wurde mit 20 ccm Acetylchlorid übergossen, in Eiswasser gekühlt und unter Schütteln in 2 Portionen 1.1 g Phosphorpentachlorid zugegeben. Das Pentachlorid verschwindet bei kräftigem Schütteln zum grössten Theil ziemlich rasch, und in demselben Maasse verwandelt sich das Tripeptid in das Chlorid, das die Flüssigkeit als lockeres Pulver erfüllt. Später aber scheint die Reaction recht langsam zu gehen, denn selbst nach 24-stündigem Schütteln auf der Maschine bei gewöhnlicher Temperatur enthielt das Präparat, das in der gewöhnlichen Weise filtrirt, gewaschen und getrocknet war, noch 2 pCt. Chlor zu wenig.

0.2854 g Sbst.: 17.45 ccm $^1/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{10}H_{19}O_3N_3Cl_2$. Ber. Cl 23.7. Gef. Cl 21.7.

Auch dieses Chlorid erwärmt sich mit Alkohol spontan, offenbar unter Bildung des Esters.

Verwandlung des salzsauren Phenylalanylchlorids in Phenylalanyl-glycin.
$C_6H_5.CH_2.CH(NH_2).CO.NH.CH_2.COOH$.

Die Einwirkung des Chlorids auf den Glycinester vollzieht sich am besten in Chloroformlösung. Da es vortheilhaft ist, bei Ausschluss von Wasser zu arbeiten, so wird der Glycinester durch 12-stündiges Schütteln mit Baryumoxyd und das Chloroform durch Schütteln mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Zu einer Mischung von 5 g Gly-

kocollester und 50 ccm Chloroform, die durch Eis gekühlt ist, fügt man unter starkem Schütteln im Laufe von etwa 15 Minuten in mehreren Portionen 5 g rasch gepulvertes, salzsaures Phenylalanylchlorid. Dieses löst sich anfangs, und wenn das Eintragen beendet ist, beginnt bald die Abscheidung eines Krystallbreies, der nach $^1/_4$-stündigem Stehen abgesaugt und mit Chloroform gewaschen wird. Seine Menge betrug 3.9 g; er besteht zum grösseren Theil aus salzsaurem Glykocollester.

Beim Verdampfen des Chloroforms unter geringem Druck bleibt ein farbloser, dicker Syrup, der zur Entfernung von überschüssigem Glykocollester mehrmals mit Aether gewaschen wird. Der Rückstand enthält die Hydrochlorate von Phenylalanylglycinester und Glykocollester. Er wird in 20 ccm Methylalkohol gelöst. Bleibt diese Flüssigkeit einige Tage stehen, so scheidet sich Glycinanhydrid ab; da aber die vollständige Entfernung des Glykocollesters durch diese Verwandlung zu langsam geht, so bestimmt man in einem kleinen Theil der Lösung durch Titration den Chlorgehalt, und fügt zu der Hauptmenge in der Kälte die dem Chlor genau entsprechende Menge Natriummethylat als verdünnte methylalkoholische Lösung. Zur Abscheidung des Kochsalzes verdampft man den grössten Theil des Methylalkohols unter geringem Druck, nimmt mit wenig Aethylalkohol auf, verdunstet das Filtrat wieder unter geringem Druck und wäscht den Rückstand zur Entfernung des Glykocollesters mit Petroläther. Dabei bleibt der Phenylalanyl-glycinester als Oel zurück. Da er schwer krystallisirt und auch keine schönen Salze bildet, so wurde er zur Verseifung mit 25 ccm Normalnatronlauge bis zur Lösung kräftig geschüttelt und die Flüssigkeit nach 2-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur mit 25 ccm Normalschwefelsäure versetzt. Der hierbei ausfallende amorphe Niederschlag wurde durch Erwärmen gelöst, dann die Flüssigkeit mit Thierkohle aufgekocht und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Hierbei schied sich das Phenylalanyl-glycin schon in der Hitze krystallinisch ab. Es wurde mehrmals abfiltirt und die Mutterlauge immer weiter bis auf etwa 5 ccm concentrirt. Die Ausbeute an Rohproduct, das frei von anorganischen Salzen war, betrug 2.75 g oder 60 pCt. der Theorie. Es wurde in ca. 50 ccm Wasser heiss gelöst, von einem geringen Rückstand filtrirt und die Flüssigkeit bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft; das Dipeptid schied sich dann beim Abkühlen in kleinen, farblosen Tafeln ab, die zur Analyse bei 100° getrocknet wurden.

0.1648 g Sbst.: 0.3609 g CO_2, 0.0964 g H_2O. — 0.1593 g Sbst.: 17.7 ccm N (23°, 758 mm).

$C_{11}H_{14}O_3N_2$. Ber. C 59.46, H 6.35, N 12.64.
Gef. » 59.72, » 6.54, » 12.56.

Die Substanz färbt sich im Capillarrohr beim raschen Erhitzen von 255° an braun und schmilzt dann gegen 273° (corr.) zu einer dunkelrothen Flüssigkeit.

In absolutem Alkohol ist sie recht schwer löslich; versetzt man die Lösung in heissem Wasser mit überschüssigem Alkohol, so bleibt sie anfangs klar, beim Erkalten und Reiben beginnt aber bald die Abscheidung von mikroskopischen, feinen Nadeln, die häufig zu derberen Aggregaten vereinigt sind.

Leichter als durch diese Synthese lässt sich das Phenylalanylglycin nach den Versuchen der HHrn. Webster und Blanck, die später beschrieben werden sollen, aus Glykocoll und α-Bromhydrozimmtsäurechlorid bereiten.

d-Alanyl-glycin.

5.8 g salzsaures *d*-Alanylchlorid wurden in eine auf 0° gekühlte Lösung von 8 g Glykocollester, der durch Baryumoxyd sorgfältig getrocknet war, in 80 ccm trocknem Chloroform in 5 Portionen eingetragen. Beim jedesmaligen kräftigen Schütteln ging das Chlorid fast völlig in Lösung. Die Mischung blieb dann bei Zimmertemperatur eine Stunde stehen, wobei manchmal Krystallisation des salzsauren Glykocollesters stattfand. Sie wurde nun ohne Filtration unter stark vermindertem Druck verdampft, der Rückstand zuerst mit Petroläther gewaschen, dann in 50 ccm Methylalkohol gelöst und in einer kleinen Menge der Flüssigkeit das Chlor maassanalytisch bestimmt. Zu dem Haupttheil der Lösung fügte man nun die für das Chlor berechnete Menge einer verdünnten Natriummethylatlösung.

Nach einstündigem Stehen bei 0° wurde das Kochsalz abfiltrirt, die Flüssigkeit unter geringem Druck verdampft, und der Rückstand wieder zur Entfernung des freien Glykocollesters mit Petroläther mehrmals sorgfältig gewaschen, dann mit 5 ccm absolutem Alkohol aufgenommen und die vom Kochsalz abfiltrirte Lösung mit Aether und viel Petroläther versetzt. Hierbei schied sich ein Oel ab, das nach einstündigem Stehen von der Lösung getrennt und zur Verseifung in 40 ccm kalter Normal-Natronlauge gelöst wurde. Diese Flüssigkeit blieb 1½ Stdn. bei Zimmertemperatur stehen, wurde dann nach Zusatz von 40 ccm Normal-Schwefelsäure unter vermindertem Druck stark eingedampft und zur Fällung des Natriumsulfats mit dem 5-fachen Volumen heissem Alkohol vermischt. Die heiss filtrirte Flüssigkeit schied beim Eindampfen auf dem Wasserbade schon in der Wärme das *d*-Alanyl-glycin krystallinisch ab. Es wurde nach dem Erkalten und Zusatz von Alkohol abfiltrirt. Die Ausbeute betrug 1.4 g oder 24 pCt. der Theorie, berechnet auf das angewandte salzsaure Alanylchlorid.

Die alkoholisch-wässrige Mutterlauge hinterliess beim völligen Eindampfen auf dem Wasserbade einen dicken Syrup, der starke Biuretfärbung zeigte, aus dem aber kein krystallisirtes Dipeptid mehr gewonnen werden konnte.

Zur Reinigung wurde das Dipeptid in wenig warmem Wasser gelöst und durch heissen Alkohol wieder abgeschieden. Für die Analyse war es bei 100° getrocknet.

0.1445 g Sbst.: 0.2161 g CO_2, 0.0892 g H_2O. — 0.1513 g Sbst.: 25.9 ccm N (23°, 758 mm).

$C_5H_{10}O_3N_2$ (Mol.-Gew. 146). Ber. C 41.10, H 6.85, N 19.18.
Gef. » 40.79, » 6.86, » 19.24.

Aus Wasser scheidet sich das Dipeptid bei Zusatz von warmem Alkohol in sehr verschiedener Form ab. Manchmal sind es lange Nadeln oder spiessartige Formen, manchmal federartige Gebilde, und unter anderen Umständen wieder compacte flächenreiche Krystalle, die vielfach zu Drusen verwachsen sind.

Beim raschen Erhitzen im Capillarrohr schmilzt es unter Bräunung und Gasentwickelung gegen 235° (corr.). Es ist nahezu geschmacklos. In allen diesen Eigenschaften gleicht es durchaus dem früher beschriebenen[1]), auf ganz anderem Wege gewonnenen *l*-Alanylglycin; nur ist das Drehungsvermögen umgekehrt. Bei dem analysirten Präparate wurde beobachtet $[\alpha]_D^{20°}$ + 48.7°, während für die *l*-Verbindung —48.6° gefunden ist. Als aber das Präparat noch dreimal umkrystallisirt war, stieg die Drehung auf + 50.2° und blieb dann constant.

Eine Lösung von 0.3855 g Dipeptid in Wasser vom Gesammtgewicht 3.8827 g und dem specifischen Gewicht 1.034 drehte bei 20° im 1-Decimeter-Rohr 5.15° nach rechts. Daraus berechnet sich:

$$[\alpha]_D^{20°} + 50.2°.$$

Nach dieser Zahl dürfte auch der Werth für die specifische Drehung der *l*-Verbindung zu corrigiren sein.

Dass man das active Dipeptid durch Umkrystallisiren von dem Racemkörper, der zweifelsohne auch in dem Rohproduct enthalten ist, so völlig trennen kann, ist wohl dem glücklichen Umstande zuzuschreiben, dass es einen höheren Schmelzpunkt und auch eine geringere Löslichkeit hat als jener.

Auf die gleiche Art wie das active Alanyl-glycin lässt sich auch das *d*-Alanyl-*d*-alanin gewinnen, wenn man an Stelle von Glycinester *d*-Alaninester verwendet. Die betreffenden Versuche sind aber noch nicht ganz abgeschlossen und sollen deshalb erst später beschrieben werden.

Neue Synthese des Leucyl-glycyl-glycinesters, $C_4H_9.CH(NH_2).CO.NH.CH_2.CO.NH.CH_2.COOC_2H_5$.

4 g des zuvor beschriebenen salzsauren Leucylglycylchlorids wurden allmählich in eine mit Eis gekühlte Lösung von 3.6 g ganz trocknem Glykocoll-

[1]) Ann. d. Chem. 340, 165 [1905].

ester in 50 ccm reinem Aether eingetragen und die Mischung längere Zeit auf der Maschine geschüttelt. Der grösste Theil des Reactionsproductes befand sich in der ungelösten Masse. Sie wurde in 40 ccm Methylalkohol gelöst, mit der für das Chlor berechneten Menge einer Natriummethylatlösung versetzt, nach Zusatz des gleichen Volumens Aether vom Kochsalz filtrirt und unter geringem Druck verdampft. Es blieb ein fast farbloses Oel, das zur Entfernung des noch beigemengten Glykocollesters mit absolutem Aether tüchtig durchgeschüttelt wurde. Das jetzt bleibende Oel wurde mit absolutem Alkohol aufgenommen, eine geringe Menge Kochsalz abfiltrirt und die etwa auf ein Drittel eingedampfte Mutterlauge mit alkoholischer Salzsäure angesäuert. Auf Zusatz von wenig Aether und Abkühlen in einer Kältemischung schied sich das Hydrochlorat des Esters in mikroskopisch feinen Nadeln ab, die nach einiger Zeit abgesaugt und mit Aether gewaschen wurden. Zur Analyse war es nochmals in Alkohol gelöst, mit Aether gefällt und dann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1540 g Sbst.: 0.2626 g CO_2, 0.1076 g H_2O. — 0.1534 g Sbst.: 5.0 ccm $^1/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{12}H_{23}O_4N_3.HCl$. Ber. C 46.53, H 7.73, Cl 11.47.
Gef. » 46.50, » 7.80, » 11.57.

Das Salz sinterte beim raschen Erhitzen im Capillarrohr gegen 220° (corr.) und schmolz bei wenig höherer Temperatur (etwa 230°) unter Zersetzung.

Ich halte es für identisch mit dem früher beschriebenen Präparat[1]).

Die Ausbeute betrug nach obigem Verfahren nur 1.5 g. Voraussichtlich wird sie nach späteren Erfahrungen besser werden, wenn man die Wechselwirkung zwischen Chlorid und Ester in Chloroformlösung vor sich gehen lässt.

Leucyl-glycyl-leucin,

$C_4H_9.CH(NH_2).CO.NH.CH_2.CO.NH.CH(C_4H_9).COOH$.

Um den Ester dieses Tripeptids zu gewinnen, trägt man 3.5 g salzsaures Leucylglycylchlorid, das rasch gepulvert ist, in eine Lösung von 4.8 g Leucinäthylester in 50 ccm Aether unter Eiskühlung portionsweise ein. Beim tüchtigen Schütteln löst sich das Chlorid jedes Mal rasch auf und nach ca. 20 Minuten kann die Operation beendet sein. Um die Hydrochlorate zu zerlegen, fügt man zur ätherischen Lösung etwa 15 ccm Wasser und dann unter tüchtigem Schütteln allmählich Ammoniak bis zur alkalischen Reaction zu. Dabei scheidet sich aus dem Wasser vorübergehend ein dickes Oel ab, das aber von dem Aether völlig aufgenommen wird. Der ätherische Auszug wird schliesslich stark concentrirt und mit viel Petroläther versetzt. Dadurch wird der Leucyl-glycyl-leucinester gefällt, während der Leucinester in Lösung bleibt. Die Ausbeute betrug 3.5 g.

[1]) Diese Berichte **36**, 2191 [1903].

Der Ester bildet ein schön krystallisirendes Nitrat. Um es zu gewinnen, löst man das Oel in ca. 30 ccm Aether und fügt 1 ccm ausgekochter starker Salpetersäure zu. Sofort beginnt dann die Ausscheidung des Nitrats, die durch Abkühlung in einer Kältemischung befördert wird. Das Salz wird nach einer halben Stunde filtrirt. Die Ausbeute betrug 2.8 g oder 50 pCt. der Theorie, berechnet auf das angewandte salzsaure Leucyl-glycylchlorid.

Zur Analyse wurde das Nitrat in wenig warmem Alkohol gelöst, durch Aether gefällt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1217 g Sbst.: 0.2182 g CO_2, 0.0872 g H_2O. — 0.1579 g Sbst.: 19.9 ccm N (24°, 758 mm).

$C_{16}H_{32}O_7N_4$. Ber. C 48.93, H 8.22, N 14.3.
Gef. » 48.90, » 8.01, » 14.2.

Beim raschen Erhitzen im Capillarrohr beginnt das Salz gegen 147° (corr.) zu sintern und schmilzt unter Gasentwickelung gegen 160° (corr.).

Es krystallisirt aus Alkohol auf Zusatz von Aether in mikroskopisch kleinen Täfelchen und ist in Wasser sehr leicht löslich.

Will man das Tripeptid selbst gewinnen, so werden 4 g des rohen, öligen Esters mit 15 ccm Normal-Natronlauge etwa $^3/_4$ Stdn. auf der Maschine geschüttelt, bis klare Lösung entstanden ist. Dann lässt man noch etwa $^1/_2$ Stunde stehen und versetzt mit 15 ccm Normal-Mineralsäure. Beim längeren Stehen (10—20 Stdn.) fällt das Tripeptid krystallinisch aus. Es wird filtrirt und mit kaltem Wasser gewaschen. Die Ausbeute beträgt auch ca. 50 pCt. der Theorie, berechnet auf das angewandte salzsaure Leucylglycylchlorid.

Zur Reinigung wird das Tripeptid ungefähr in der 10-fachen Menge Wasser suspendirt und Ammoniak zugegeben, wobei es sich bis auf eine kleine Trübung löst. Die Flüssigkeit wird mit etwas Thierkohle aufgekocht, dann filtrirt und auf dem Wasserbade verdampft, bis die Krystallisation des Tripeptides beginnt. Man lässt erkalten, filtrirt die Krystalle ab und verdampft die Mutterlauge weiter. Das so gewonnene Tripeptid bildet eine krystallinische Masse von wenig charakteristischer Form.

Im Capillarrohr rasch erhitzt, bräunt es sich gegen 245° (corr.) und schmilzt ungefähr 8° höher unter Zersetzung.

Für die Analyse war es bei 100° getrocknet.

0.1946 g Sbst.: 0.3958 g CO_2, 0.1583 g H_2O. — 0.2021 g Sbst.: 24.2 ccm N (20°, 765 mm).

$C_{14}H_{27}O_4N_3$. Ber. C 55.76, H 9.03, N 13.98.
Gef. » 55.50, » 9.10, » 13.86.

Neue Darstellung von Leucyl-diglycyl-glycin[1]).

Trägt man allmählich 4.5 g salzsaures Leucyldiglycylchlorid in eine durch Eis gekühlte Lösung von 3.3 g sorgfältig getrocknetem Glycinester in 80 ccm Chloroform ein, so geht beim Schütteln der allergrösste Theil in Lösung. Ohne zu filtriren, wird die Lösung unter geringem Druck eingedampft, wobei ein Gemisch von einem dicken Oel und einem festen Körper zurückbleibt.

Es wird zunächst mit Petroläther durchgeschüttelt, um den freien Glykocollester zu entfernen, dann der Rückstand mit 40 ccm trocknem Methylalkohol aufgenommen, von dem ungelösten Theil (ca. 1 g) filtrirt und die kalte Flüssigkeit mit der für das Chlor berechneten Menge einer Natriummethylatlösung versetzt. Man verdampft nun unter geringem Druck und schüttelt den Rückstand wieder wie zuerst mit Petroläther, um den Glykocollester zu entfernen. Das Ungelöste wird mit ca. 40 ccm absolutem Alkohol in der Kälte ausgelaugt, die Lösung vom Kochsalz abfiltrirt und unter geringem Druck verdampft. Als Rückstand bleibt ein schwach gelbrothes Oel, das zum grössten Theil aus Leucyl-diglycyl-glycinester besteht. Zur Verseifung wird es mit 15 ccm Normal-Natronlauge bis zur Lösung geschüttelt und nach zweistündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur mit 15 ccm Normal-Schwefelsäure neutralisirt.

Zur Abscheidung des Natriumsulfates verdampft man die Lösung auf etwa 5 ccm, versetzt in der Wärme mit dem 5-fachen Volumen absolutem Alkohol und filtrirt warm vom ausgefällten Sulfat. Die Mutterlauge hinterlässt beim Verdampfen auf dem Wasserbade einen anfangs öligen Rückstand, der durch mehrmaliges Abdampfen mit absolutem Alkohol fest wird.

Die Ausbeute an diesem Rohproduct betrug 2.35 g oder ca. 50 pCt. der Theorie, berechnet auf das angewandte Chlorid. Zur Reinigung wird das Product in wenig Wasser gelöst, mit Thierkohle in der Wärme entfärbt, das Filtrat wieder stark auf dem Wasserbade concentrirt und bis zur Trübung mit warmem Alkohol versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Tetrapeptid in schönen, feinen Nädelchen ab, die für die Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurden.

0.1758 g Sbst.: 0.3057 g CO_2, 0.1144 g H_2O.

$C_{12}H_{22}O_5N_4$. Ber. C 47.63, H 7.32.

Gef. » 47.42, » 7.26.

Das Tetrapeptid verhielt sich genau so, wie das früher beschriebene Product, und ist zweifelsohne damit identisch. Für die praktische Darstellung ist die ältere Methode vorzuziehen.

Zum Schluss sage ich Hrn. Dr. Ferd. Reuter für die werthvolle Hülfe bei obigen Versuchen besten Dank.

[1]) Diese Berichte 38, 611 [1905].

517. Emil Fischer: Einwirkung von Hippurylchlorid auf die mehrwerthigen Phenole.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. August 1905.)

Das von mir kürzlich beschriebene[1]) Chlorid der Hippursäure verhält sich gegen Wasser, Alkohol, Ammoniak und Aminosäuren gerade so wie ein gewöhnliches Säurechlorid und gestattet die Einführung der Hippurylgruppe in zahlreiche Combinationen. Man durfte deshalb erwarten, dass es auch mit den Phenolen reagiren würde, und ich habe den Vorgang in einigen Fällen genauer untersucht, in der Hoffnung, das Hippuryl oder indirect das Glycyl am Benzolkern fixiren zu können.

Leider ist diese Absicht nur in sehr beschränktem Maasse erreicht worden. Zwar liefern alle drei Dioxybenzole beim blossen Erhitzen mit Hippurylchlorid unter Entwickelung von Salzsäure schön krystallisirende Producte. Isolirt wurden beim Brenzcatechin ein Monohippurylderivat, beim Hydrochinon eine Monohippuryl- und eine Dihippuryl-Verbindung und beim Resorcin zwei isomere Monohippuryl- und ein Dihippuryl-Körper; aber alle diese Producte sind Ester der Hippursäure mit Ausnahme des einen, später als β-Verbindung bezeichneten Monohippurylresorcins.

Die Ester werden gerade so wie der längst bekannte Hippursäure-phenylester[2]) sowohl durch wässrige Säuren, als auch durch Alkalien sehr leicht in Hippursäure und Phenole gespalten. Merkwürdigerweise erzeugt aber wasserfreie Salzsäure ganz andere Producte. Der Vorgang wurde bei dem Hippuryl-brenzcatechin genauer studirt und führte hier zu einem Körper, der um 1 Mol. Wasser ärmer ist und deshalb Anhydro-hippuryl-brenzcatechin genannt werden soll. Er unterscheidet sich nicht allein von dem Ausgangsmaterial, sondern auch von dem analog zusammengesetzten Anhydrohippursäure-phenylester[2]) durch die grosse Beständigkeit gegen Säuren, und da es bisher nicht gelungen ist, Benzoësäure daraus abzuspalten, so scheint bei seiner Bildung eine tiefergehende Veränderung des Hippurylrestes stattzufinden.

Ebenso wie die Dioxybenzole wirkt auch das Pyrogallol auf das Hippurylchlorid und liefert krystallinische Producte, die aber nicht genauer studirt wurden.

Endlich habe ich mich überzeugt, dass die Hydrochlorate der Aminosäurechloride, wie salzsaures Leucyl- oder Glycyl-Chlorid,

[1]) Diese Berichte 38, 612 [1905].

[2]) Weiss, Zeitschr. für physiolog. Chem. 20, 412 ff.

ebenfalls beim Erhitzen mit den Dioxybenzolen auf dem Wasserbade unter lebhafter Salzsäureentwickelung zusammentreten. Aber die Producte sind sehr leicht löslich, deshalb schwer im reinen Zustand zu isoliren und so leicht durch Säuren oder Alkalien spaltbar, dass sie aller Wahrscheinlichkeit nach auch als Ester betrachtet werden müssen.

Hippuryl-brenzcatechin.

Werden 10 g Brenzcatechin und 15 g Hippurylchlorid (anstatt der für 1 Mol. berechneten 18 g) gut gemischt und dann in einem Kolben, der einen Stopfen mit Glasrohr trägt, im Wasserbade erhitzt, so färbt sich die Masse rasch gelb und schmilzt unter lebhafter Entwickelung von Salzsäure allmählich. Später färbt sich die Schmelze dunkelroth; nach 1—1½ Stunden ist die Reaction beendet, und die Entwickelung von Salzsäure hat fast ganz aufgehört. Man giesst dann die Schmelze in eine Reibschale, fügt ca. 100 ccm Wasser zu und durchknetet die Masse, die dabei grösstentheils erstarrt. Schliesslich fügt man einen geringen Ueberschuss von Ammoniak zu, um alle Salzsäure und kleine Mengen von Hippursäure zu binden, filtrirt und wäscht mit kaltem Wasser; der gelbrothe Rückstand ist ein Gemisch von krystallisirtem Hippurylbrenzcatechin mit einem leichter löslichen Oel, und die Ausbeute an Rohproduct beträgt 20—21 g. Zur Isolirung des krystallisirenden Theiles löst man in wenig heissem Essigester und kühlt diese Lösung in einer Kältemischung ab. Dabei scheidet sich das Hippurylbrenzcatechin in dünnen Blättchen ab, die vielfach sternartig verwachsen sind. Ausbeute etwa 10 g. Beim Verdampfen der Mutterlauge bleibt ein rothes Oel (ca. 8 g), aus dem bei längerem Stehen sich noch Krystalle abscheiden. Zur Analyse wurde nochmals aus Essigester umgelöst und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1855 g Sbst.: 0.4525 g CO_2, 0.0835 g H_2O. — 0.1964 g Sbst.: 9.0 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{15}H_{13}O_4N$. Ber. C 66.39, H 4.83, N 5.18.
Gef. » 66.53, » 5.03, » 5.31.

Das Hippuryl-brenzcatechin schmilzt im Capillarrohr zwischen 134° und 136° (corr.), nachdem kurz zuvor Sintern stattgefunden hat.

Das Hippurylbrenzcatechin löst sich in heissem Wasser recht schwer; beim Erkalten trübt sich die Lösung erst ölig, scheidet aber dann farblose, sehr feine Blättchen ab. In Alkohol ist es schon in der Kälte leicht löslich, und von Toluol wird es in der Hitze auch ziemlich leicht, in der Kälte aber schwer gelöst. Auch in Aether ist es ziemlich schwer löslich. In verdünntem, wässrigem Alkali löst es sich und erfährt, besonders beim Erwärmen, rasche Hydrolyse. Erheblich schwerer wird es von Ammoniak aufgenommen. Die Lösung

in Wasser oder in verdünntem Alkohol giebt mit Eisenchlorid keine charakteristische Färbung. Durch heisse Säuren wird die Verbindung rasch in Brenzcatechin und Hippursäure gespalten. Erhitzt man z. B. 1 g mit 10 ccm 20 procentiger Salzsäure zum Kochen und schüttelt tüchtig um, so schmilzt es bald zu einem Oel, und im Laufe von wenigen Minuten entsteht eine klare Lösung. Beim starken Abkühlen scheidet sich dann die Hippursäure ab, und das Filtrat zeigt alle Reactionen des Brenzcatechins. Die Menge der Hippursäure betrug 60 pCt. des angewandten Hippurylbrenzcatechins, und das Präparat zeigte ohne weitere Reinigung den Schmp. 185°, während reine Hippursäure bei 187° schmilzt. Aehnlich wirkt concentrirte Schwefelsäure schon bei niederer Temperatur. Diese Beobachtungen sprechen dafür, dass die Substanz den Hippurylrest esterartig gebunden enthält und mithin die Structur

$$C_6H_5CO.NH.CH_2.CO.O.C_6H_4(OH)$$

hat.

Gegen flüssiges Schwefeldioxyd ist sie beständiger. Sie löst sich darin, besonders beim gelinden Erwärmen, und nach $4^1/_2$-stündigem Erhitzen auf 60° war sie grösstentheils noch unverändert. Energischer ist die Wirkung der flüssigen, trocknen Salzsäure. Denn diese verwandelt schon bei gewöhnlicher Temperatur, allerdings langsam, das Hippurylbrenzcatechin in die viel beständigere Anhydroverbindung.

Anhydro-hippurylbrenzcatechin.

Zu 5 g Hippurylbrenzcatechin, die sich in einem mit flüssiger Luft gekühlten Einschlussrohr befanden, wurde trockne, gasförmige Salzsäure in der üblichen Weise zugeführt, bis das Volumen der gefrorenen Masse ungefähr 15 ccm betrug, dann das Rohr geschlossen und bei 20—30° (Sommertemperatur) 16 Tage aufbewahrt. Das Hippurylbrenzcatechin ging anfangs mit hellbrauner Farbe in Lösung, und nach einigen Tagen begann manchmal, aber nicht immer, die Abscheidung von Krystallen, welche schliesslich die Flüssigkeit breiartig erfüllten. Beim Oeffnen des Rohres und Verdunsten der Salzsäure blieb ein dunkelroth gefärbter, blasiger Rückstand, der bei der Behandlung mit etwa 30 ccm kaltem Wasser eine rosa gefärbte Lösung und einen graugelben Rückstand gab. Dieser betrug nach dem Filtriren, Waschen und Trocknen 4.5 g und bestand zum grossen Theil aus dem neuen Product, enthielt aber auch noch Hippurylbrenzcatechin. Zur Entfernung des letzteren wurde die Masse in 50 ccm warmem Wasser suspendirt, Natronlauge in mässigem Ueberschuss zugegeben, aufgekocht und mit Schwefelsäure angesäuert. Durch diese Behandlung wird Hippuryl-

brenzcatechin zerstört, während die Anhydroverbindung unverändert ausfällt. Ihre Menge betrug 2.6 g. Aus der warm filtrirten Mutterlauge schied sich beim Erkalten Hippursäure ab, die durch Verseifung des Hippurylbrenzcatechins entstanden war. Zur völligen Reinigung wurde das Anhydrohippurylbrenzcatechin in ca. 60 ccm heissem Essigester gelöst, die dunkelrothe Flüssigkeit mit Thierkohle behandelt und das hellrothe Filtrat auf ca. $^1/_3$ seines Volumens eingedampft. Beim Erkalten schieden sich dann feine Nadeln aus, die noch schwach gelb gefärbt waren. Die völlige Entfernung des hartnäckig anhaftenden Farbstoffs durch Umkrystallisiren ist kaum möglich. In Wirklichkeit ist aber die Substanz ganz farblos, wie sich bei der mit Eisessig und Salzsäure behandelten Probe zeigte.

Für die Analyse war bei 100° getrocknet:

0.1943 g Sbst.: 0.5074 g CO_2, 0.0838 g H_2O. — 0.2016 g Sbst.: 9.8 ccm N (21°, 753 mm).

$C_{15}H_{11}O_3N$. Ber. C 71.10, H 4.4, N 5.55.
Gef. » 71.23, » 4.8, » 5.51.

Die Formel ist aber nicht durch Bestimmung des Molekulargewichts controllirt worden.

Die Verbindung sintert im Capillarrohr gegen 226° (corr.) und schmilzt bei 232—233° (corr.). Sie ist in Wasser auch in der Hitze fast unlöslich; dagegen wird sie sehr leicht von Alkalien aufgenommen und durch Säuren unverändert gefällt. In heissem Alkohol ist sie ziemlich leicht löslich, die Lösung der unreinen Substanz zeigt eine ziemlich starke, bläuliche Fluorescenz, die aber bei der reinen sehr schwach ist. Durch Wasser wird sie aus der alkoholischen Lösung krystallinisch gefällt. In Folge dessen lässt sie sich auch aus verdünntem Alkohol leicht umkrystallisiren. Sie fällt daraus in feinen, farblosen, biegsamen Nädelchen aus. In Aether und heissem Benzol ist sie recht schwer löslich.

Charakteristisch ist ihr Verhalten gegen Eisenoxydsalze. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Eisenchlorid, so entsteht eine dunkle Färbung, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, ein tiefbraunrother Niederschlag ab.

Die alkalische Lösung reducirt Kaliumpermanganat in der Kälte sofort. Gegen Säuren ist die Verbindung recht beständig. In der Hoffnung, aus ihr Hippursäure oder Benzoësäure abzuspalten, wurde sie in der 150-fachen Menge Eisessig heiss gelöst, diese Lösung nach dem Erkalten mit gasförmiger Salzsäure gesättigt und dann 9 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Beim Verdampfen der Lösung blieb ein krystallinischer Rückstand, der zum allergrössten Theil aus unverändertem Anhydrohippurylbrenzcatechin bestand, das nach dem Umkrystallisiren aus Essigester unter Zusatz von Thierkohle so

gut wie farblos erhalten wurde. Benzoësäure oder Hippursäure waren nicht in nachweisbarer Menge entstanden.

Hippurylchlorid und Resorcin.

40 g Resorcin und 48 g Hippurylchlorid werden in derselben Weise wie es für Brenzcatechin beschrieben ist, auf dem Wasserbade erwärmt. Die Erscheinungen sind ganz ähnliche, das Gemisch färbt sich gelb, schäumt und schmilzt allmählich, bis endlich eine braunrothe, dicke Flüssigkeit entstanden ist. Trotzdem die Hauptreaction schon nach $^3/_4$ Stunden beendet ist, wurde das Erhitzen doch 3 Stunden fortgesetzt, um möglichst alle Salzsäure zu entfernen. Die Schmelze wurde dann mit 200 ccm heissem Wasser übergossen, noch 15 Minuten auf dem Wasserbade damit fleissig umgerührt, abgekühlt und dann 12—15 Stunden im Eisschrank aufbewahrt. Dabei scheidet das dicke Oel eine reichliche Menge von ziemlich grossen Krystallen ab. Nach Entfernung der wässrigen Mutterlauge und Waschen mit kaltem Wasser lässt sich das Oel durch Auslaugen mit wenig Aether entfernen. Die Menge der Krystalle betrug 25 g. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten ein Oel, das bei mehrtägigem Stehen im Eisschrank noch 12 g desselben krystallinischen Productes gab. Die Gesammtausbeute an Rohproduct betrug also 37 g.

Es ist ein Gemisch von drei Körpern: zwei Monohippuryl- und einem Dihippuryl-Resorcin.

Zu ihrer Trennung wurde das krystallinische Gemisch (37 g) gepulvert und mit 150 ccm kaltem Essigester sorgfältig ausgelaugt, wobei 13.5 g ungelöst blieben, die ungefähr den Schmp. 200° hatten. Die sehr stark eingeengte Mutterlauge gab beim längeren Stehen in der Kälte noch 22 g eines krystallinischen Productes, das bei ca. 139° schmolz. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Essigester war der Schmp. 142° (corr. 144°). Für die Analyse wurde das Präparat im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1906 g Sbst.: 0.4625 g CO_2, 0.0820 g H_2O. — 0.1294 g Sbst.: 5.5 ccm N (18°, 751 mm).

$C_{15}H_{13}O_4N$. Ber. C 66.39, H 4.83, N 5.18.
Gef. » 66.20, » 4.81, » 4.90.

Zum Unterschied von dem Isomeren mag die Verbindung vorläufig α-Hippuryl-resorcin genannt werden. Sie ist in kaltem Alkohol und Essigester, sowie in warmem Eisessig leicht löslich. Auch von Alkalien wird sie rasch gelöst, wie es scheint, unter Zersetzung; denn beim Ansäuern fällt sie nicht mehr aus. Durch heisse Salzsäure wird sie ebenso leicht wie die entsprechenden Derivate des Brenzcatechins und Hydrochinons hydrolysirt. Erhitzt man z. B. 1 g mit 10 ccm 20-procentiger Salzsäure zum Kochen, so schmilzt sie bald und löst sich bei kräftigem Schütteln im Laufe von ca. 5 Minuten völlig. Beim Abkühlen scheidet sich dann fast reine Hippursäure ab,

deren Menge bei einem quantitativen Versuch 0.65 g betrug. Nach dem Umlösen aus Wasser schmolz sie bei 187° und gab folgende Zahlen:

0.1816 g Sbst.: 12.0 ccm N (18°, 756 mm).

$C_9H_9O_3N$. Ber. N 7.8. Gef. N 7.6.

Man kann daraus wieder schliessen, dass das α-Hippurylresorcin eine esterartige Structur hat.

β-Hippuryl-resorcin. Es ist neben der Dihippurylverbindung in dem Theile des Rohproductes enthalten, der beim Auslaugen mit kaltem Essigester zurückbleibt. Um es daraus zu isoliren, benutzt man seine Löslichkeit in verdünntem Alkali. Das Gemisch (13.5 g) wird also mit überschüssiger, stark verdünnter Natronlauge sorgfältig ausgelaugt und die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure gefällt. Die Ausbeute war ungefähr 5—6 g. Dieses Product wurde dann in heissem Alkohol gelöst und mit Thierkohle behandelt. Aus dem Filtrat schieden sich in der Kälte feine, farblose Nadeln ab, die für die Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurden.

0.1919 g Sbst.: 0.4768 g CO_2, 0.0832 g H_2O. — 0.1920 g Sbst.: 8.2 ccm N (15°, 765 mm).

$C_{15}H_{13}O_4N$. Ber. C 66.39, H 4.83, N 5.18.
Gef. » 66.70, » 4.80, » 5.00.

Im Capillarrohr fängt die Substanz gegen 255° (corr.) an, sich braun zu färben und schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 274° (corr.). Sie ist in Wasser fast unlöslich, auch in heissem Alkohol löst sie sich ziemlich schwer und krystallisirt daraus beim Erkalten in sehr kleinen Nadeln; aus heissem Eisessig, worin sie etwas leichter löslich ist, fällt sie beim Erkalten in feinen Nadeln oder in knollenartigen Aggregaten aus. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Eisenchlorid, so entsteht eine starke, braunrothe Färbung. Gegen kochende Salzsäure ist die Verbindung sehr viel beständiger als das α-Hippurylresorcin. Diese Beobachtung in Verbindung mit der Eisenchloridreaction spricht dafür, dass die Hippurylgruppe an den Benzolkern getreten ist.

Dihippuryl-resorcin: Es bleibt bei der oben beschriebenen Auslaugung des β-Hippurylresorcins mit Alkali zurück. Seine Menge betrug ungefähr 4 g. Zur völligen Reinigung wurde es aus heissem Essigester umkrystallisirt und bildete dann seidenglänzende Blättchen, die bei 175—176° (corr. 179—180°) schmolzen, und zur Analyse über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet waren.

0.1955 g Sbst.: 0.4786 g CO_2, 0.0802 g H_2O. — 0.1958 g Sbst.: 10.7 ccm N (16°, 761 mm).

$C_{24}H_{20}O_6N_2$. Ber. C 66.63, H 4.66, N 6.50.
Gef. » 66.70, » 4.60, » 6.40.

In heissem Wasser und in Aether ist es äusserst schwer löslich, und scheidet sich daraus in sehr feinen Nädelchen ab. Von heissem Alkohol wird es ziemlich leicht aufgenommen und krystallisirt daraus in feinen Nadeln, die häufig büschel- oder stern-förmig verwachsen sind. Beim Kochen mit verdünntem Alkali wird es gelöst, aber gleichzeitig zersetzt; in kalter, concentrirter Schwefelsäure löst es sich auch leicht, und versetzt man diese Lösung sofort und unter Abkühlung mit Wasser, so fällt es scheinbar unverändert wieder aus.

Hippurylchlorid und Hydrochinon.

Wegen des hohen Schmelzpunktes des Hydrochinons muss die Reaction mit dem Hippurylchlorid bei etwas höherer Temperatur als beim Brenzcatechin vorgenommen werden. Es wurden deshalb 40 g Hydrochinon und 60 g Hippurylchlorid innig gemischt, erst auf dem Wasserbade etwa eine Viertelstunde und dann im Oelbade auf 125—130° erwärmt. Durch das Entweichen von Salzsäure schäumt die Masse stark auf, schmilzt allmählich und färbt sich gleichzeitig braun. Nach etwa 3/4 Stunden wird die Entwickelung der Salzsäure viel geringer, sodass die Masse dann ruhig fliesst, und ist nach 3 Stunden fast beendet. Die Schmelze wird jetzt mit etwa 200 ccm heissem Wasser übergossen, unter Erwärmen auf dem Wasserbade etwa eine halbe Stunde tüchtig durchgearbeitet und auf 0° abgekühlt, wobei sie grösstentheils erstarrt. Dann giesst man Flüssigkeit und feste Masse in eine Reibschale, fügt Ammoniak in mässigem Ueberschuss zu und bringt die Lösung durch Verreiben mit dem festen Product in innige Berührung. Die wässrige Flüssigkeit wird abgegossen, durch eine ganz verdünnte Sodalösung ersetzt und die vorige Operation des Verreibens wiederholt. Auf diese Weise wird die Hippursäure und auch der grösste Theil des Hydrochinons entfernt. Die Menge des unlöslichen Productes betrug 85 g.

Aus ihm lassen sich zwei krystallisirende Stoffe isoliren, von denen der niedrig schmelzende Monohippuryl- und der hoch schmelzende Dihippuryl-Hydrochinon ist. Sie unterscheiden sich durch die sehr verschiedene Löslichkeit in Alkohol. Für ihre Trennung kocht man deshalb entweder das Rohproduct mit einer ungenügenden Menge Alkohol aus, wobei der Dihippurylkörper zurückbleibt, oder man löst die ganze Masse in siedendem Alkohol, wovon allerdings fast die 20-fache Menge nöthig ist, behandelt mit Thierkohle und lässt das Filtrat erkalten. Hierbei scheidet sich nur das Dihippurylhydrochinon ab. Seine Menge ist verhältnissmässig klein; die erste Krystallisation betrug 3.5 g, und die eingeengte Mutterlauge gab noch 0.9 g, zusammen also 4.4 g. In Alkohol gelöst bleibt das Monohippurylhydrochinon; es wird nach dem Einengen der Mutterlauge durch Wasser gefällt; es scheidet sich als gelbe krystallinische Masse ab, die noch mit einem dicken Oel vermischt ist. Letzteres lässt sich durch Auslaugen mit Aether leicht entfernen. Die Menge des Monohippuryhyldrochinons betrug 25 g, die

des Oels 30 g. Dieses schied bei längerem Stehen von neuem Krystalle ab.

Hippuryl-hydrochinon: Zur völligen Reinigung wird das Product in heissem Wasser, wovon aber fast die 200-fache Menge nöthig ist, gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Aus dem Filtrat krystallisirt es beim Erkalten in glänzenden Nadeln, die bei 150—152° (corr. 155—157°) schmelzen. Für die Analyse war es im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1827 g Sbst.: 0.4435 g CO_2, 0.0785 g H_2O. — 0.1969 g Sbst.: 8.6 ccm N (15°, 766 mm).

$C_{15}H_{13}O_4N$. Ber. C 66.39, H 4.83, N 5.18.
Gef. » 66.20, » 4.80, » 5.16.

Es löst sich leicht in kaltem Alkohol und Essigester, auch in heissem Eisessig, dagegen schwer in Aether und fast garnicht in Petroläther. Von verdünntem, wässrigem Alkali wird es leicht aufgenommen. Heisse Salzsäure bewirkt schnelle Hydrolyse. Erhitzt man z. B. 1 g gepulverte Substanz mit 10 ccm 20-procentiger Salzsäure zum Sieden und schüttelt tüchtig um, so schmilzt sie bald und geht im Laufe von ca. 10 Minuten in Lösung, wobei sie gleichzeitig völlig zersetzt wird. Beim Abkühlen scheidet die Lösung nach kurzer Zeit Hippursäure ab. Ihre Menge betrug 0.5 g. Der Schmelzpunkt des Rohproductes lag bei 182° und ging durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser auf 187°. Diese leichte Spaltung macht es sehr wahrscheinlich, dass auch dieses Hippurylhydrochinon ebenso wie das Brenzcatechin-Derivat die Structur eines Phenolesters hat.

Dihippuryl-hydrochinon: Das oben erwähnte Rohproduct, dessen Menge 4.4 g betrug, wurde zur Reinigung nochmals aus kochendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umgelöst. Es schied sich dann aus dem abgekühlten Filtrat in glänzend weissen Blättchen ab, die für die Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurden.

0.1619 g Sbst.: 0.3948 g CO_2, 0.0680 g H_2O. — 0.1621 g Sbst.: 8.7 ccm N (15°, 757 mm).

$C_{24}H_{20}O_6N_2$. Ber. C 66.63, H 4.66, N 6.50.
Gef. » 66.50, » 4.70, » 6.30.

Wie man sieht, ist der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff von demjenigen der Monohippurylverbindung kaum verschieden, dagegen beträgt die Differenz beim Stickstoff ca. $1^1/_2$ pCt.

Das Dihippurylhydrochinon hat keinen scharfen Schmelzpunkt; im Capillarrohr rasch erhitzt, fängt es gegen 210° (corr. 214°) an zu sintern und sich gelb zu färben und schmilzt dann bei 215—218° (corr. 220—222°) zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. In heissem Wasser ist es äusserst schwer löslich; auch von Aether und heissem Toluol wird es nur wenig aufgenommen, selbst in kochendem Alkohol

und Aceton ist es ziemlich schwer löslich. In Alkali ist es in der Kälte unlöslich, beim Kochen damit löst es sich aber bis auf einen ganz kleinen Rest, und die Flüssigkeit färbt sich gleichzeitig schwach bräunlich. Nach dem Ansäuern und Abkühlen scheidet sich daraus bei genügender Concentration Hippursäure ab.

Man kann daraus auch den recht wahrscheinlichen Schluss ziehen, dass beide Phenolgruppen esterartig mit Hippuryl verkuppelt sind.

Hrn. Dr. Ferd. Reuter sage ich für die Hülfe bei diesen Versuchen besten Dank.

---

518. G. Coffetti und F. Foerster: Ueber die zur elektrolytischen Abscheidung einiger Metalle aus ihren Sulfatlösungen erforderlichen Kathodenpotentiale.

[Aus dem elektrochem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 7. August 1905.)

Die Gleichgewichtspotentiale der Metalle gegenüber den Lösungen ihrer einfachen Salze sind grundlegende Werthe für die theoretische Behandlung der elektrolytischen Abscheidung der Metalle aus solchen Lösungen. Auf ihre sichere und genaue Bestimmung ist daher grosser Werth zu legen. Als hinreichend zuverlässig ermittelt dürfen die Potentiale von Zink, Cadmium, Thallium, Blei, Kupfer, Quecksilber und Silber gegen die Lösungen ihrer einfachen Salze gelten.

Während diese Metalle leicht und sicher die ihnen zukommenden Potentialwerthe gegen ihre einfachen Salzlösungen annehmen und diese bei Wiederholung der Messungen immer wieder aufweisen, zeigen Eisen, Nickel und Kobalt sehr schwankende Werthe. B. Neumann[1]), welcher diese Messungen zuerst systematisch vornahm, hält folgende, gegen $^1/_1$-normale Sulfatlösungen von ihm an den Metallen der Eisengruppe beobachteten Potentiale für die wahrscheinlichsten, von denen ε_h die auf die Normalwasserstoffelektrode = Null, ε_c die auf die Normalkalomelektrode = — 0.56 Volt bezogenen Werthe bedeuten:

Fe/$^1/_1$-*n*. $FeSO_4$,	ε_c + = 0.093 Volt,	ε_h + 0.370 Volt.
Ni/$^1/_1$-*n*. $NiSO_4$,	— 0.019 »	+ 0.258 »
Co/$^1/_1$-*n*. $CoSO_4$,	— 0.022 »	+ 0.256 »

Einen erheblich positiveren Werth als Neumann fand Le Blanc[2]) für das Kobalt: ε_c = + 0.17 Volt, ε_h = + 0.45 Volt, aus dem beim Zersetzungspunkt einer $^1/_1$-*n*. $CoSO_4$-Lösung beobachteten Kathoden-

---

[1]) Zeitschr. für physikal. Chem. 14, 229 [1894].

[2]) Zeitschr. für physikal. Chem. 12, 343 [1893].

potential. Der Neumann'sche Werth für Nickel wurde neuerdings, freilich nicht ohne Mühe, von A. Siemens[1]) bestätigt, während H. Euler[2]) für dieses Potential einen um 0.07 Volt negativeren Werth als Neumann fand.

Dass aber die auf unmittelbare Messung der Gleichgewichtspotentiale der Eisenmetalle gerichteten Bestrebungen bisher nur Zufallswerthe geliefert haben, wiesen vor kurzem Muthmann und Fraunberger[3]) unzweideutig nach. Sie zeigten, dass diese Metalle unter dem Einfluss von Luftsauerstoff oder von gelöstem Sauerstoff ausserordentlich leicht an ihrer Oberfläche passiv werden, d. h. hier die Fähigkeit verlieren, in Berührung mit wässrigen Lösungen mit ihren Ionen ins Gleichgewicht zu treten. Will man aber die dem Vorgange der Ionenbildung aus den Metallen entsprechenden Potentiale messen, so muss der active Zustand an den Metalloberflächen vorhanden sein, in welchem jene Fähigkeit sich voll bethätigen kann. Um in diesem, durch kathodische Polarisirung stets in seinem Bestehen geförderten, activen Zustande die Potentiale der Eisenmetalle zu messen, schlugen die genannten Forscher auf kleinen Platinspitzen Eisen oder Nickel elektrolytisch nieder, polarisirten sie dann in reinem Wasser kathodisch und maassen dann sofort das Potential gegen die $^1/_1$-normalen Sulfatlösungen. So fanden sie erheblich positivere Werthe als Neumann, nämlich:

$Fe/^1/_1$-*n*. $FeSO_4/$,	ε_c + 0.38 Volt,	ε_h + 0.66 Volt.
$Ni/^1/_1$-*n*. $NiSO_4/$,	+ 0.32 »	+ 0.60 »

Bei Kobalt versagte auch diese Methode, hier musste zunächst der Le Blanc'sche Werth als der positivste der bisher beobachteten als der wahrscheinlichste gelten.

Man kann auch leicht durch den Versuch zeigen, dass die früher angenommenen Potentialwerthe der Eisenmetalle gar nicht dem Vorgange: Metall ⟶ Metallion entsprechen. Denn wäre dies der Fall, so müssten sie im Sinne der Nernst'schen Formel $\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$ von der Concentration der Lösung in der gleichen Weise abhängen, wie die Potentiale anderer zweiwerthiger Metalle, deren Salze in wässriger Lösung etwa gleichen Dissociationsgrad wie die der Eisenmetalle besitzen, also z. B. wie die von Kupfer oder Zink. Deren Potentiale gegen ihre Sulfatlösungen werden z. B. beim Uebergange von $^1/_1$-normalen zu $^1/_{10}$-normalen Lösungen um etwa 15—18 Millivolt

[1]) Zeitschr. für anorg. Chem. 41, 249 [1904].
[2]) Zeitschr. für anorg. Chem. 41, 93 [1904].
[3]) Sitzungsber. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. 34, 201 [1904].

positiver. Kobalt und Nickel dagegen zeigen für die gleiche Concentrationsänderung sehr wenig oder garnicht veränderliche Potentialwerthe, wenn man diese nach Eintauchen der Metalle in ihre Sulfatlösungen misst.

Man überzeugt sich hiervon folgendermaassen: Erzeugt man an Nickel- oder Kobalt-Blechen, wie sie durch elektrolytische Uebertragung in 70—80° warmer Lösung in hoher Reinheit erhalten werden, durch stückweises Abbrechen immer frische Bruchflächen, so zeigen diese nach kurzer Zeit stets dasselbe Potential gegen $^1/_1$-normale Sulfatlösungen und behalten dies auch völlig oder angenähert bei, wenn man die Letzteren auf das 10-fache verdünnt. Folgende, mit Kobaltelektroden gegen eine Zehntelnormalkalomelelektrode gemessenen Werthe erläutern dies:

Elektrolyt: $^1/_1$-*n*. $CoSO_4$		$^1/_{10}$-*n*. $CoSO_4$	
erste Bruchfläche	0.576 Volt,	dritte Bruchfläche	0.586 Volt,
zweite »	0.586 »	vierte »	0.586 »
dritte »	0.586 »	fünfte »	0.586 »

Giebt man der Zehntelnormalkalomelelektrode den Werth $\varepsilon_c = -0.613$ Volt, also $\varepsilon_h = -0.336$ Volt, so zeigt in dieser Versuchsreihe das Potential der Kobaltelektrode den Werth $\varepsilon_h = +0.25$ Volt, also nahe dem von Neumann gefundenen. Da dieser aber nicht von der Concentration der Kobaltionen abhängt, gehört er auch keinem Vorgange an, an welchem diese theilnehmen[1]).

Ein anderer Weg als der, aus der zu messenden Elektrode und einer Bezugs-(Normal-)elektrode von bekanntem Potential galvanische Ketten zu bilden, besteht für die Bestimmung von Metallpotentialen darin, dass man die Kathodenpotentiale aufsucht, bei denen eben die regelmässige elektrolytische Abscheidung der Metalle beginnt. Diese Potentiale sind gleich oder nur sehr wenig positiver als die Gleichgewichtspotentiale, wie Le Blanc grundlegend klargestellt hat.

Auf diese Weise sind von F. W. Küster[2]) Messungen über die Abscheidungspotentiale von Eisen und Nickel ausgeführt worden, veranlasst durch gewisse elektrolytische Erscheinungen, welche mit den älteren Werthen der Potentiale der Eisenmetalle schwer vereinbar waren. Küster legte an Platinspitzen, welche einer Platinanode gegenüber als Kathoden in $^1/_1$-normale Ferro- bezw. Nickel-Sulfatlösung tauchten, immer höhere Potentiale an. Entwickelten die so

[1]) H. Euler (a. a. O.) fand das Potential Ni/$^1/_5$-*n*. $NiSO_4$ nur um 6 Millivolt positiver als das für Ni/$^1/_1$-*n*. $NiSO_4$; auch wir fanden nur sehr kleine Aenderungen des scheinbaren Nickelpotentials bei starker Verdünnung des Elektrolyten.

[2]) Zeitschr. für Elektrochem. 7, 257 [1900].

behandelten Elektroden nach einigen Minuten der Elektrolyse beim darauf folgenden Eintauchen in Salzsäure Wasserstoffbläschen, so wurde die Metallabscheidung als eingetreten angesehen, und es liessen sich diejenigen Kathodenpotentiale bestimmen, bei denen eine so nachweisbare Metallabscheidung eben bemerkbar wurde. So wurde gefunden

für Fe aus $^1/_1$-*n*. $FeSO_4$, ε_c + 0.39 Volt, also ε_h + 0.67 Volt,
» Ni » $^1/_1$-*n*. $NiSO_4$, + 0.34 » » + 0.62 » .

Diese Werthe liegen den von Muthmann und Fraunberger ermittelten Gleichgewichtspotentialen dieser Metalle bemerkenswerth nahe. Immerhin könnte man einwenden, dass das Ausbleiben der Wasserstoffentwickelung bei niederen Potentialen das Ausbleiben der Metallabscheidung noch nicht sicher beweise.

Wir haben unter diesen Umständen die Bestimmung der zur elektrolytischen Abscheidung der Eisenmetalle aus ihren $^1/_1$-normalen Sulfatlösungen erforderlichen Kathodenpotentiale für verschiedene Stromdichten systematisch verfolgt. Durch Vergleich der hierbei zu erhaltenden Ergebnisse mit dem Verlauf des Kathodenpotentials bei der Abscheidung solcher Metalle, deren Gleichgewichtspotential sicher bekannt ist, hofften wir Anhaltspunkte zu gewinnen für die Beurtheilung der Lage auch der Gleichgewichtspotentiale der Eisenmetalle. Diese Messungen wurden im Sommer 1904 für das Nickel begonnen und erwiesen sich in ihren Ergebnissen beim Bekanntwerden der Untersuchungen von Muthmann und Fraunberger als eine Bestätigung der von diesen Forschern für dieses Metall gefundenen Potentiallage. Andererseits sollten die beabsichtigten Messungen Zahlenmaterial liefern, dessen Fehlen wir für die theoretische Behandlung der elektrochemischen Metallabscheidung manchmal vermisst hatten. Zwar lehrt die Theorie, dass die Abscheidungspotentiale der Metalle eine logarithmische Function der Stromdichte sein müssen und so sich langsam über das Gleichgewichtspotential des Metalles erheben, doch ist diese Function im Einzelnen eine von vielerlei Umständen abhängige und daher in ihrem Betrage nicht leicht zu berechnende. Die unmittelbare Bestimmung der fraglichen Kathodenpotentiale war deshalb erwünscht.

Zur Untersuchung gelangten Kupfer, Cadmium, Zink, Kobalt, Nickel und Eisen. In einem etwa 500 ccm fassenden rechteckigen Glastrog befand sich der Elektrolyt, welcher stets in Bezug auf die Sulfate der genannten Metalle $^1/_1$-normal war. Da das Cadmium aus seinen Sulfatlösungen leicht uneben vom Strome abgeschieden, dies aber durch Gegenwart von Kieselfluorwasserstoffsäure vermieden

wird[1]), erhielt in diesem Falle der Elektrolyt einen Gehalt von 10 pCt. H_2SiFl_6. Bei der Untersuchung des Eisens wurde selbstverständlich der Luftsauerstoff sorgfältig ausgeschlossen. Die für die Herstellung des Elektrolyten benutzten Salze waren sehr reine Präparate. Die Anoden bestanden aus den in der Lösung vorhandenen Metallen und waren durch elektrolytische Raffination hergestellt; nur die Eisenanoden bestanden aus käuflichem, weichem Schmiedeeisen. Als Kathode diente ein elliptisches, 22 qcm einseitige Oberfläche bietendes, zur Vermeidung von Verbiegungen 0.5 mm starkes Platinblech. Dieses wurde auf seiner gegen eine Wand des Zersetzungstroges gelehnten Seite und auf seinem Rande mit Zaponlack isolirt.

Um das während der Elektrolyse auf der Lösung zugewandten Seite der Kathode herrschende Potential zu messen, wurde ein an seinem Ende rechtwinklig gebogenes, ausgezogenes Glasrohr mit seiner wagerecht gestellten Mündung gegen die Elektrode angedrückt, während es andererseits die Flüssigkeitsverbindung mit einer Zehntelnormalkalomelelektrode vermittelte. Die E. M. K. dieser Kathode wurde in der bekannten Ostwald'schen Anordnung mit Benutzung eines Capillarelektrometers gemessen. Für die Zehntelnormalelektrode wurde der Werth $\varepsilon_h = -0.336$ Volt angenommen.

Um sichere Ergebnisse zu liefern, musste der Elektrolyt während der Elektrolyse dauernd mit solcher Geschwindigkeit bewegt werden, dass eine Steigerung der Rührgeschwindigkeit auch bei den höchsten zu benutzenden Stromdichten keine nennenswerthe Potentialänderung der Kathode veranlasste. Ein zickzackförmig gebogener Glasstab, welcher durch einen kleinen Elektromotor etwa 1000 Umdrehungen in der Minute machte, genügte diesem Zweck.

Die Messungen geschahen stets bei 20°. Meist wurde auf bestimmte Stromdichten eingestellt; nach einiger Zeit erwies sich hierbei das Potential als constant, wurde aber mit der Stromdichte meist über längere Zeit hinaus beobachtet. Zur Sicherheit wurden auch Versuche mit allmählich ansteigender oder absteigender Stromdichte ausgeführt. So konnten für Kupfer, Cadmium, Zink, Kobalt und Eisen die Potentiale bei den kleineren und mittleren Stromdichten bis auf 4—5 Millivolt, bei den höchsten bis auf 1—2 Centivolt übereinstimmend immer wieder beobachtet werden. Auch die an verschiedenen Stellen der Kathode bei dem gleichen Versuch gemessenen Potentialwerthe zeigten ähnliche Abweichungen unter einander.

Sehr grosse Unregelmässigkeiten traten aber beim Nickel hervor. Der Grund hierfür wurde schliesslich darin erkannt, dass wäh-

[1]) H. Senn, Zeitschr. f. Elektr. 11, 236 [1905].

rend der Abscheidung des Nickels die Vertheilung der Stromdichte über die Kathodenfläche oft eine sehr ungleichförmige wird, und dadurch das Potential in der Nähe des Randes der Elektrode um 6—7 Centivolt positiver werden kann als in der Mitte. Dann kann die Elektrode sich am Rande wie eine Nickelelektrode, in der Mitte aber wie eine Wasserstoffelektrode verhalten. Diese Unregelmässigkeiten machen sich um so stärker bemerkbar, je höher die Stromdichte und die Acidität des Elektrolyten sind. Die Letztere muss aber bei der Abscheidung von Nickel (wie auch von Eisen und Kobalt) stets einen gewissen Mindestbetrag besitzen, damit nicht Hydroxyde statt der Metalle sich auf der Kathode abscheiden. Es ergab sich als der beste Weg, diese Störungen so weit wie möglich einzuschränken, für jede Stromdichte die zulässige geringste Ansäuerung zu ermitteln und diese dann während der Elektrolyse sorgfältig aufrecht zu erhalten. Dann konnten auch die zur Nickelabscheidung erforderlichen Potentiale ähnlich sicher wie die für die anderen Metalle, zumal durch häufige Wiederholung der Versuche, festgelegt werden.

Um gut vergleichbare Werthe zu erhalten, wurde bei Kobalt und Eisen ganz entsprechend wie bei Nickel gearbeitet. An allen drei Metallen findet schon aus sehr schwach saurer Lösung reichlich kathodische Wasserstoffentwickelung statt. Um die Ergebnisse allseitig zu kennzeichnen, wurde daher bei diesen Metallen nicht unterlassen, auch die Stromausbeute an Metall festzustellen.

Die gewonnenen Ergebnisse sind die folgenden:

1. Kupfer, aus $^1/_1$-*n*. $CuSO_4$-Lösung.

Stromdichte in Ampère auf 1 qcm	Kathodenpotential ε_h in Volt
0.0	— 0.308
0.45 . 10^{-4}	— 0.301
2.27 . 10^{-4}	— 0.298
4.5 . 10^{-4}	— 0.290
9.1 . 10^{-4}	— 0.274
22.7 . 10^{-4}	— 0.267
45.5 . 10^{-4}	— 0.255
91 . 10^{-4}	— 0.239

2. Cadmium, aus $^1/_1$-*n*. $CdSO_4$-Lösung + 10 pCt. H_2SiFl_6.

Stromdichte in Ampère auf 1 qcm	Kathodenpotential ε_h in Volt
1.6 . 10^{-4}	+ 0.457
4 . 10^{-4}	+ 0.463
8 . 10^{-4}	+ 0.474
16 . 10^{-4}	+ 0.483
32 . 10^{-4}	+ 0.496
64 . 10^{-4}	+ 0.515

3. Zink, aus $^1/_1$-n. $ZnSO_4$-Lösung.

Stromdichte in Ampère auf 1 qcm	Kathodenpotential ε_h in Volt
0.0	+ 0.790
4.55 . 10^{-4}	+ 0.823
9.1 . 10^{-4}	+ 0.828
22.7 . 10^{-4}	+ 0.835
45.5 . 10^{-4}	+ 0.848
91 . 10^{-4}	+ 0.877

4. Kobalt, aus $^1/_1$-n. $CoSO_4$-Lösung.

Stromdichte in Ampère auf 1 qcm	Kathodenpotential ε_h in Volt	Säuerung des Elektrolyten	Stromausbeute in pCt.
0.0	+ 0.45 (Le Blanc)		
11.3 . 10^{-4}	+ 0.55	0.0025-n.	29
22.7 . 10^{-4}	+ 0.56	0.005-n.	68
45.5 . 10^{-4}	+ 0.58	0.0075-n.	70.5
91 . 10^{-4}	+ 0.59	0.01-n.	76.5
182 . 10^{-4}	+ 0.61	0.02-n.	66—70

5. Nickel, aus $^1/_1$-n. $NiSO_4$-Lösung[1]).

Stromdichte in Ampère auf 1 qcm	Kathodenpotential ε_h in Volt	Säuerung des Elektrolyten	Stromausbeute in pCt.
0.0	+ 0.60 (Muthm. u. Fr.)		
11.3 . 10^{-4}	+ 0.62	0.0025-n.	20
22.7 . 10^{-4}	+ 0.63	0.005-n.	28
45.5 . 10^{-4}	+ 0.645	0.0075-n.	42—48
91 . 10^{-4}	+ 0.655	0.01-n.	55
182 . 10^{-4}	+ 0.69	0.02-n.	?

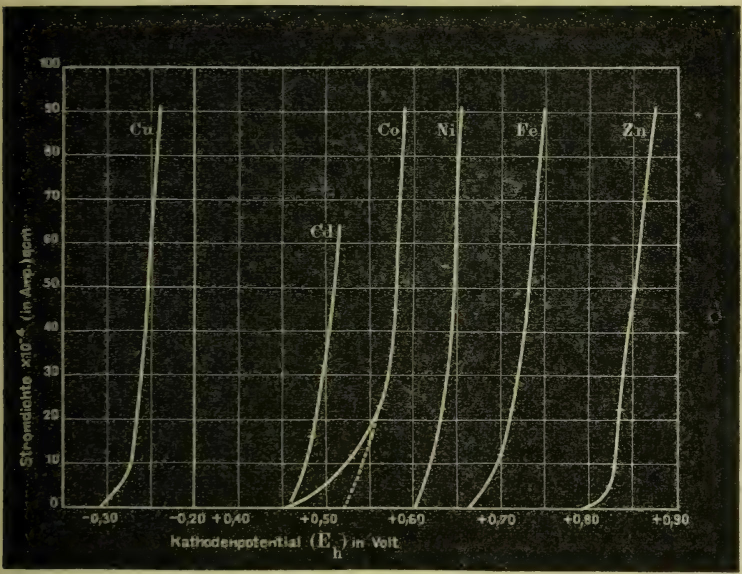
6. Eisen, aus $^1/_1$-n. $FeSO_4$-Lösung.

Stromdichte in Ampère auf 1 qcm	Kathodenpotential ε_h in Volt	Säuerung des Elektrolyten	Stromausbeute in pCt.
0.0	+ 0.66 (Muthm. u. Fr.)		
11.3 . 10^{-4}	+ 0.70	0.0025-n.	20
22.7 . 10^{-4}	+ 0.71	0.005-n.	31
45.5 . 10^{-4}	+ 0.73	0.0075-n.	38
91 . 10^{-4}	+ 0.75	0.01-n.	—
182 . 10^{-4}	+ 0.79	0.02-n.	56

---

[1]) O. W. Brown (Elektrochem. Ind. 1, 487 [1903]) hat die bei der galvanostegischen Abscheidung des Nickels aus Sulfatlösungen herrschenden Kathodenpotentiale bestimmt und $\varepsilon_c = + 0.29$ Volt, also ε_h + 0.57 Volt als höchste Werthe gefunden. Diese Werthe sind sicher zu niedrig und beruhen wohl auf einem Messfehler.

Diese Ergebnisse werden durch die nebenstehende Curvenzeichnung zusammenfassend zum Ausdruck gebracht; als Ordinaten sind Stromdichten, als Abscissen die Kathodenpotentiale eingetragen.



Diese Messungen lehren, dass die zur elektrolytischen Abscheidung der Eisenmetalle erforderlichen Potentiale zwischen denjenigen liegen, welche zur Abscheidung von Cadmium und von Zink erforderlich sind. Dadurch und angesichts der hohen Ueberspannung des Wasserstoffes an Cadmium und Zink wird es z. B. verständlich, dass die Eisenmetalle schon aus schwach saurer Lösung mit verminderter Stromausbeute und daher auch nicht quantitativ abgeschieden werden, während Cadmium auch aus 2-normal schwefelsaurer Lösung noch quantitativ, Zink aus so saurer Lösung wenigstens bei reichlichem Zinkgehalt noch mit guter Stromausbeute auf Zink abgeschieden wird. Legt man aber die älteren Potentialbestimmungen für die Beurtheilung der Abscheidungspotentiale zu Grunde, so könnten solche und manche ähnlichen elektrolytischen Erscheinungen wohl kaum gedeutet werden.

Im Einzelnen fällt bei Betrachtung der Curven zunächst auf, dass das Abscheidungspotential des Zinks bei der niedrigsten, angewandten Stromdichte verhältnissmässig weit entfernt vom Gleichgewichtspotential dieses Metalles liegt. Da in angesäuerter Zinksulfatlösung bei ganz kleinen Stromdichten nur sehr wechselnde Kathodenpotentiale erhalten werden, konnte nur ganz neutrale Zinksulfatlösung untersucht werden. Es wäre sehr gut möglich, dass bei kleinen Stromdichten abgeschiedenes

Zinkhydroxyd die Abweichung veranlasst, indem dieses einen Uebergangswiderstand auf der Kathode giebt und die zu dessen Ueberwindung erforderliche Spannung bei unseren Messungen in den Potentialwerth mit eingeht. Im übrigen zeigen die Curven für Kupfer, Cadmium und Zink unter sich einen ganz ähnlichen Verlauf, wie es auch nur zu erwarten ist.

Den gleichen Verlauf zeigen auch die Curven für Nickel und Eisen. Dabei ist freilich zu bemerken, dass die für die Curvenzeichnung zu Grunde gelegten Werthe der Stromdichte diejenigen sind, für welche die betreffenden Potentiale gemessen wurden. Da aber die Stromausbeuten für die Abscheidung von Nickel und von Eisen (im Gegensatz zu Kupfer oder Zink) den theoretischen ziemlich fern liegen, sind auch die Stromdichten, mit welchen dort die Metallabscheidung thatsächlich vor sich ging, nur Bruchtheile der an der Kathode herrschenden Gesammtstromdichte. Würde man dies berücksichtigen, so würden die Curven für Nickel und Eisen in ihren unteren Theilen etwas stärker gekrümmt und im ganzen ein wenig nach rechts verschoben erscheinen. Man überzeugt sich aber, dass diese Aenderungen nur gering wären; wir haben deshalb vorgezogen, alle Curven nur auf die unmittelbar beobachteten Werthe zu beziehen. Insbesondere tritt der ähnliche Verlauf der Nickel- und Eisen-Curve mit der Kupfer- oder Zink-Curve hervor, wenn man sie von den Muthmann-Fraunberger'schen Gleichgewichtspotentialwerthen ausgehen lässt. Würde man dagegen die Neumann'schen Werthe hierfür benutzen, so würden die unteren Theile der Kathodenpotential-Stromdichte-Curven für Nickel und Eisen von den anderen Curven sehr wesentlich abweichen und hier in sehr langsamem Anstieg sich von der Abscissenaxe entfernen. Die Messungen für die Abscheidungspotentiale von Nickel und Eisen konnten bei kleineren Stromdichten als 0.001 Amp./qcm nicht durchgeführt werden, da dann entweder Hydroxyde auf der Kathode entstanden oder die Stromausbeute an Metall so gering wurde, dass die Wasserstoffabscheidung das Potential ganz vorwiegend beeinflusste. Da aber im weitaus grössten Theil ihres Verlaufes die Curven für Nickel und Eisen z. B. ganz der des Kupfers entsprechen, ist es sehr wahrscheinlich, dass sie es auch bei den kleinsten Stromdichten thun würden, wenn diese untersucht werden könnten, und insofern bestätigen unsere Messungen der Abscheidungspotentiale von Nickel und Eisen auch die von Muthmann und Fraunberger ermittelten Gleichgewichtspotentiale dieser Metalle.

Einen besonderen Verlauf zeigt die Kobaltcurve, wenn man sie von Le Blanc's Werth ausgehen lässt. Unser bei der kleinsten angewandten Stromdichte für Kobalt ermittelter Potentialwerth liegt freilich auf dieser Curve. Doch ist dies nur eine scheinbare Bestätigung; denn

der letztere Werth entspricht einer viel kleineren Stromausbeute als die anderen für Kobalt gemessenen; es hat also bei diesem Potential die Kobaltabscheidung thatsächlich mit einem verhältnissmässig kleinen Theil der benutzten Stromdichte stattgefunden; um den anderen Punkten der Kobaltcurve zu entsprechen, müsste nach den Stromausbeuten der niedrigste, für die Kobaltabscheidung gemessene Potentialwerth eine Ordinate erhalten, welche etwa nur $^3/_7$ des eingezeichneten Betrages besässe. Wahrscheinlich wird daher auch die Kobaltcurve analog der Nickel- und Eisen-Curve verlaufen, etwa so wie es dem punktirten Theil jener Curve entspricht. Das Gleichgewichtspotential des Kobalts gegen $^1/_1$-*n*. Kobaltsulfat würde danach angenähert $\varepsilon_h = + 0.52$ Volt betragen.

Allerdings fanden wir, dass auch bei Potentialen, welche unterhalb dieses Werthes liegen, kathodische Kobaltabscheidung stattfindet. Doch beläuft sich diese dann auf eine sehr kleine Menge, welche z. B. bei 0.44—0.48 Volt, also bei dem Le Blanc'schen Potentialwerthe, im Laufe von 8 Stunden nur wenige Zehntelmilligramm betrug, um bei 0.42—0.44 Volt zu verschwinden. Da es nun bekannt ist[1]), dass ein fremdes Kathodenmaterial die Abscheidung kleiner Mengen eines Metalles auch unterhalb von dessen Eigenpotential begünstigt, durch Legirungsbildung depolarisirend wirkt, so dürfte es sich auch hier um Aehnliches handeln, umsomehr als auch die Wasserstoffentwickelung durch Bildung von Wasserstofflegirungen depolarisirend auf die elektrolytische Abscheidung der Eisenmetalle wirken könnte. Auch Nickel gelangt bei einem Kathodenpotential von + 0.56 Volt, welches also 0.04 Volt unter dem Muthmann-Fraunberger'schen Werthe liegt, auf Platin in 8-stündiger Elektrolyse spurenweise zur Abscheidung.

Zur Zeit müssen die von Muthmann und Fraunberger für Eisen und Nickel ermittelten Werthe $\varepsilon_h = 0.66$ und 0.60 Volt, für Kobalt ε_h etwa 0.52 Volt, als den Gleichgewichtspotentialen gegen $^1/_1$-normale Sulfatlösungen sehr nahe liegend angesehen werden. Von diesen Werthen aus verlaufen die Stromdichte-Potentialcurven für die Eisenmetalle ganz ähnlich wie z. B. für Kupfer.

Bemerkenswerth ist es, dass die den Unterschied der freien Energie der Metalle gegenüber einer bestimmten Concentration ihrer Ionen messenden Potentiale bei den Eisenmetallen in derselben Reihenfolge negativer wie die Atomgewichte von Eisen, Nickel, Kobalt grösser werden, während die Periodicität im chemischen Verhalten der Verbindungen zu der Reihenfolge Eisen, Kobalt, Nickel führt.

[1]) Vergl. A. Overbeck, Wied. Ann. 31, 337 [1887] u. A.

Zum Schluss darf nicht unerwähnt bleiben, dass der für die elektrolytische Abscheidung der hier untersuchten Metalle aus ihren Sulfatlösungen gefundene, der einfachen Theorie der Elektrolyse entsprechende Verlauf der Stromdichte-Potentialcurven keineswegs immer bei Metallabscheidungen in der gleichen Weise hervortritt. F. Spitzer[1]) hat kürzlich dargethan, dass die zur Abscheidung von Kupfer oder Zink aus Cyankalium-Lösung (welche je 0.1 Mol. CuCy bezw. $ZnCy_2$ und 0.2 Mol. KCy in 1 L enthielt) erforderlichen Potentiale folgendermaassen anwachsen:

Stromdichte in Ampère auf 1 qcm	Kathodenpotential ε_h für Cu	Kathodenpotential ε_h für Zn	Stromausbeute für Cu	Stromausbeute für Zn
0.0	+ 0.610 Volt	+ 0.033 Volt	—	— pCt.
1.10^{-3}	+ 0.77 »	+ 1.122 »	58	72 »
3.10^{-3}	+ 1.12 »	+ 1.25 »	65	85 »
5.10^{-3}	—	+ 1.40 »	—	60 »

Mit zunehmender Stromdichte steigt hier das Potential ausserordentlich viel stärker als bei den früheren Versuchen, ganz ähnlich wie es auch bei umkehrbaren elektrolytischen Reductionen geschieht[2]).

Der elektrolytischen Abscheidung von Kupfer und Zink aus Cyankalium-Lösung stehen also sehr erhebliche Reactionswiderstände entgegen, welche durch Steigerung der an die Kathode angelegten Spannung überwunden werden müssen.

Inwiefern Aehnliches für andere Complexsalze gilt, müssen weitere Untersuchungen lehren. Jedenfalls genügt für Complexsalzlösungen die Kenntniss der Gleichgewichtspotentiale der Metalle gegen dieselben nicht ohne weiteres, um auf die bei ihrer elektrolytischen Abscheidung aus solchen Lösungen sich einstellenden Kathodenpotentiale annähernd zu schliessen. Man wird diese für bestimmte Stromdichten zweckmässig unmittelbar bestimmen.

Hr. Dr.-Ing. Franz Pohl hat mehrere der obigen Messungsreihen mit grosser Sorgfalt controllirt; wir sprechen ihm dafür auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aus.

Dresden, im August 1905.

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. 11, 361 u. ff. [1905].

[2]) F. Haber und R. Russ, Zeitschr. f. phys. Chem. 47, 326 [1904].

519. O. F. Tower: Die Einwirkung des Stickstoffs auf Wasserdampf.

(Aus dem Institut für physikal. Chem. a. d. Universität Berlin.)

[Eingegangen am 3. August 1905; vorgetr. in der Sitzung vom 24. Juli 1905 von Hrn. W. Nernst.]

Dass Stickstoff und Sauerstoff sich bei sehr hohen Temperaturen zum Theil vereinigen, ist schon lange bekannt. Das Gleichgewicht dieser Reaction ist erst jüngst von Nernst[1]) bestimmt worden, dadurch, dass er diese Gase bei etwa 1800° durch einen Iridiumofen durchleitete und die gebildete Menge Stickoxyd bestimmte.

Nernst und von Wartenberg[2]) haben bewiesen, dass der Zerfall von Wasserdampf in Wasserstoff und Sauerstoff bei sehr hohen Temperaturen dem Massenwirkungsgesetz gehorche. Es folgt aus diesen beiden Reactionen, dass auch Stickstoff und Wasserdampf bei hohen Temperaturen, wenn auch nur spurenweise, reagiren müssen, und zwar nach der folgenden Gleichung[3]):

$$N_2 + 2\,H_2O = 2\,NO + 2\,H_2.$$

Nach der Stickoxydbildung und dem Wasserzerfall ist es zu erwarten, dass nach dem Massenwirkungsgesetz bei 2000° und atmosphärischem Druck die gebildete Menge Stickoxyd ungefähr 0.3 pCt. des gesammten Volumens Stickstoff und Wasserdampf betragen würde. Bei 3000° sollte die gebildete Menge Stickoxyd 1.5 pCt. sein (s. w. u.).

Zuerst wurden nur qualitative Versuche angestellt, um zu sehen, ob Stickoxyd sich überhaupt in messbarer Menge bilde, und ob es von der äquivalenten Menge Wasserstoff begleitet werde. Der angewandte Stickstoff wurde aus Ammoniumsulfat und Kaliumnitrit dadurch hergestellt, dass 50 g jeder Substanz in einem Kolben mit etwa 500 ccm Wasser auf einem Wasserbade erwärmt wurden und das entwickelte Gas (etwa 10 L) in einem Gasometer aufgefangen wurde. Zur Reinigung wurde es durch Schwefelsäure und über glühendes Kupfer geleitet.

Das austretende Gas wurde auf Stickoxyd folgendermaassen geprüft. Es wurde mit Sauerstoff vermischt, um Stickoxyd in das Dioxyd überzuführen, und dann wurde das entstandene Dioxyd in einer mit Schwefelsäure gefüllten Winkler'schen Schlange absorbirt. Nach dem Versuch wurde diese Schwefelsäure mit Quecksilber in einem Lunge'schen gasanalytischen Apparat geschüttelt und das Volumen

---

[1]) Nachrichten der königl. Gesellsch. d. Wiss., Göttingen **1904**, Heft 4.

[2]) Ebendaselbst, **1905**, Heft 1.

[3]) Ein Hinweis hierauf findet sich bereits bei Hrn. Löwenstein (Dissertation, Göttingen 1905).

des abgegebenen Stickoxyds abgelesen. Für die Stickoxydanalyse wurde immer 85-procentige Schwefelsäure benutzt, da Stickoxyd sich in Säure dieser Stärke nicht merklich löst.

Bei den ersten Versuchen wurden Stickstoff und Wasserdampf über einen Nernst'schen elektrolytischen Glühkörper geleitet, aber es wurden nur Spuren Stickoxyd gefunden. Obgleich die Temperatur hier ungefähr 2000° beträgt, ist dies dadurch zu erklären, dass nur ein kleiner Theil des Gases mit dem Glühkörper in Berührung kam.

Versuche mit einer Funkenstrecke.

Nach verschiedenen anderen Versuchen bekam ich erst merkliche Mengen Stickoxyd, als ich starke Funken durch die gemischten Gase durchschlagen liess. Bei diesen Versuchen bestimmte ich auch die in Freiheit gesetzte Wasserstoffmenge.

Der ganze Apparat zeigte im wesentlichen die Formen der Figur auf S. 2948 (siehe nächsten Abschnitt). Nur befand sich an Stelle des Ofens (*A*) eine Glaskugel mit eingeschmolzenen Platindrähten, und am Ende (hinter *C*) wurde der wasserstoffanalysirende Apparat angebracht. Dieser Letztere bestand aus einem mit Kupferoxyd gefüllten und während des Versuchs erhitzten Rohr und einer Schwefelsäureschlange, um das gebildete Wasser aufzufangen.

Diese Schlange wurde vor und nach jedem Versuch gewogen. Da Sauerstoff immer im Ueberschuss vorhanden war, diente das Kupferoxyd nur als Katalysator und zur Vermehrung der Heizoberfläche. Die Funkenkugel war 3 cm im Durchmesser und hatte eine Funkenstrecke von 0.7 cm. Die Funken wurden durch ein grosses Inductorium, das mit einer elektromotorischen Kraft von 8 Volt gespeist wurde, erzeugt.

Die übrigen Theile des Apparates sind aus der Figur leicht verständlich. *B* und *C* sind Schwefelsäureschlangen. Bei diesen Versuchen diente die erste hauptsächlich dazu, das Zurückdiffundiren des Sauerstoffs in die Funkenkugel zu verhindern, welches bei langsamem Durchleiten der Gase sonst leicht geschehen konnte. Der Stickstoff passirte durch Wasser, um mit Wasserdampf gesättigt zu werden. Bei diesen Versuchen wurde die Temperatur des Wassers auf 83° gehalten. Bei dieser Temperatur hat das Wasser einen Dampfdruck von einer halben Atmosphäre, daher bestand das Gas in der Funkenkugel aus gleichen Theilen Stickstoff und Wasserdampf.

Es wurde auch dafür gesorgt, dass kein Wasserdampf sich vor Schlange (*B*) condensirte, dadurch, dass die Kugel selbst durch eine kleine Gasflamme und die Zu- und Ableitungsröhren durch Umwickelung von Constantandraht, durch den ein Strom von 0.6 Ampère ging, erwärmt wurden.

Die Resultate dieser Versuche sind in der nachstehenden Tabelle angegeben.

Tabelle I.

Hindurch-geleiteter Stickstoff Liter	Versuchs-dauer Stunden	Wasser gefunden Milligramm	Stickoxyd gefunden ccm	Stickoxyd aus Wasser berechnet ccm
1.00	2	2.3	2.4	3.0
1.25	2	1.6	2.1	2.1
0.85	2	3.6	4.1	4.8
1.50	2	3.1	3.8	4.1

Die Uebereinstimmung zwischen der gefundenen und der berechneten Menge Stickoxyd genügt, um zu beweisen, dass Stickoxyd und Wasserstoff in äquivalenten Mengen nach der oben entwickelten Gleichung entstehen. Da die Reaction noch weit vom Gleichgewicht entfernt ist, hängen die Mengen Stickoxyd nicht vom Volumen des durchgeleiteten Stickstoffs, sondern mehr von der Stärke und Regelmässigkeit der Funken ab. Die Funken waren nämlich regelmässiger bei den zwei letzten Versuchen. Bei den zwei ersten Versuchen wurde noch eine Schwefelsäureschlange unmittelbar hinter Schlange (*C*) angebracht, um zu sehen, ob die Absorption von Stickoxyd in Schlange (*C*) vollständig war. Da kein Stickoxyd in der angebrachten Schlange gefunden wurde, war dies in der That der Fall. Bei allen vier Versuchen wurde auch die Schwefelsäure in Schlange (*B*) auf Stickoxyd geprüft, ohne dass solches gefunden wurde. Dies ist ein Beweis dafür, dass kein Sauerstoff in die Funkenkugel gelangte.

Versuche mit dem Iridiumofen.

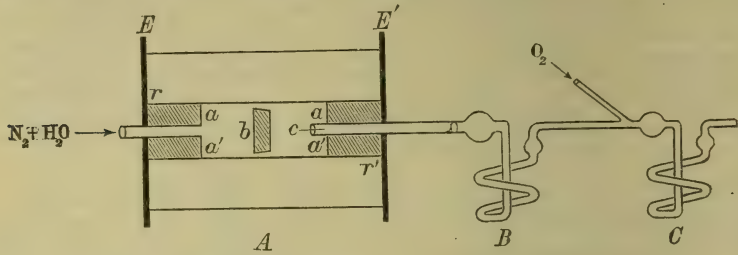
Um Gleichgewicht zwischen Stickstoff und Wasserdampf zu erreichen, wurde ein elektrisch geheizter Iridiumofen benutzt. Dieser Ofen wurde mir durch die Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Nernst zur Verfügung gestellt und ist schon von ihm beschrieben worden [1]).

Die verschiedenen Theile des Apparates sind aus der umstehenden Figur ersichtlich.

Stickstoff wurde aus einem Gasometer zuerst durch eine Waschflasche mit Schwefelsäure, dann über glühendes Kupfer geleitet, hierauf passirte er ein Gefäss mit Wasser, von dem er zusammen mit Wasserdampf in den Iridiumofen gelangte. Die Temperatur des

[1]) Zeitschr. für Elektrochemie 1903, 623.

Wassers wurde durch ein Wasserbad auf 66° gehalten. Bei dieser Temperatur hat Wasser einen Dampfdruck von $^1/_4$ Atmosphäre, daher bestand das Gas im Ofen aus $^3/_4$ Stickstoff und $^1/_4$ Wasserdampf.



rr' ist das Hauptiridiumrohr, welchem durch die Kupferelektroden *EE'* der Strom zugeführt wird.
c ist eine Iridiumcapillare.
aa' aa' sind Magnesiaröhren.
b ist ein Magnesiaklotz zum Visiren mit dem Wanner-Pyrometer.
Der äussere Raum ist mit Magnesiapulver als Wärmeschutz gefüllt.

Aehnliche Vorsichtsmaassregeln wie bei den Versuchen mit Funken wurden getroffen, um das Condensiren des Wasserdampfes zu vermeiden. Die Zuleitungsröhre der Schlange (*C*) wurde auch erwärmt, um die Vereinigung von Sauerstoff und Stickoxyd zu beschleunigen. An beiden Enden des Ofens waren kleine mit Wasser gefüllte Messingnäpfchen zur Kühlung angebracht. Durch die Hitze des Ofens kochte immer das Wasser in diesen Gefässen. Die Temperatur wurde durch Visiren in das Innere des Ofens unmittelbar vor und nach jedem Versuch photometrisch mit einem Wanner'schen Pyrometer bestimmt. Das Mittel dieser zwei Beobachtungen wurde als herrschende Temperatur angenommen.

Die Ergebnisse mit diesem Apparat sind folgende:

Tabelle II.

Versuch No.	Temperatur	Versuchsdauer	Hindurchgeleiteter Stickstoff	Gesammtvolumen $N_2 + H_2O$	Liter pro Stunde	Stickoxyd gefunden			
						I	II	I + II	pro Std.
	°	Stdn.	Liter	Liter		ccm	ccm	ccm	ccm
1	2009	1.07	2.00	2.67	2.50	0	0.50	0.50	0.47
2	2000	1.02	0.70	0.93	0.91	0.22	0.48	0.70	0.69
3	1978	1.50	0.45	0.60	0.40	1.60	1.32	2.92	1.95
4	1987	1.50	0.40	0.53	0.35	0.72	0.69	1.41	0.94
5	1974	0.97	1.55	2.07	2.13	0.14	1.18	1.32	1.36

Unter »Stickoxyd gefunden« bedeutet I die in Schlange (*B*), II die in Schlange (*C*) gefundene Menge Stickoxyd. I + II giebt die Summe dieser beiden Mengen. Bei den früheren Versuchen mit Funkenstrecke wurde kein Stickoxyd in Schlange (*B*) gefunden. Aber

bei diesen Versuchen mit Ausnahme des ersten wurde Stickoxyd in dieser Schlange gefunden. Dies bedeutet, dass freier Sauerstoff im Ofen vorhanden sein musste, was folgendermaassen zu erklären ist.

Bei den Versuchen Nr. 2 und 3 befand sich ein minimales Loch im Ofen, durch welches etwas Luft eingetreten sein konnte. Dass viel Luft hinein kam, war unmöglich, sonst würde alles Stickoxyd in Schlange (*B*) gefunden worden sein. Die Zuverlässigkeit dieser zwei Versuche ist deswegen gering. Das Vorhandensein des Stickoxyds in dieser Schlange bei den Versuchen Nr. 4 und 5 ist noch zu erklären. Es wurde vermuthet, dass Wasserstoff durch das heisse Iridium hinausdiffundiren könnte, wie durch Platin und Palladium, und daher Sauerstoff übrig bleibt, der das Stickoxyd oxydirt. Um dies festzustellen, leitete ich Wasserdampf zuerst bei 1000° und dann bei 2000° durch den Iridiumofen und prüfte das heraustretende Gas auf Sauerstoff durch Verpuffung mit zugesetztem Wasserstoff. Bei 1000° wurde kein Sauerstoff gefunden, aber bei 2000° waren merkliche Mengen vorhanden, wie aus der Tabelle III ersichtlich ist.

Tabelle III.

Hindurchgeleitetes Wasser g	Versuchsdauer Min.	Uebrigbleibender Sauerstoff ccm	Hindurchgeleitetes Wasser g	Versuchsdauer Min.	Uebrigbleibender Sauerstoff ccm
1.00	1.25	0.75	1.10	5.0	1.7
1.00	1.25	0.70	1.35	5.0	2.9
0.95	1.25	0.85	0.80	5.0	1.5
Mittel 0.98	1.25	0.77	1.08	5.0	2.1

Bei der geringen Geschwindigkeit schwanken die Werthe etwas, aber wir dürfen den mittleren Werth zu einigen Schlüssen benutzen. 1 ccm Wasser giebt etwa 1200 ccm Dampf von 20°. Bei 2000° ist Wasserdampf ungefähr zu 2 pCt. dissociirt, was 12 ccm Sauerstoff pro ein Gramm Wasser liefern würde. In den zwei Versuchsreihen ist nur 0.77 bezw. 2.1 ccm Sauerstoff freigeblieben, welches 6 bezw. 17 pCt. des möglichen Werthes ist. Hier war die Strömungsgeschwindigkeit sehr gross, indem 1000 bezw. 250 ccm Wasserdampf pro Minute hindurchgeschickt wurden. Bei den Stickstoff-Wasserdampf-Versuchen war die Geschwindigkeit viel geringer, nur 5—45 ccm pro Minute. Daher ist ein bedeutend grösserer Procenttheil des Wasserstoffs diffundirt und ein grösserer Procenttheil Sauerstoff freigeblieben. Wir können ihn zu 50—60 pCt. des ganzen entstandenen Sauerstoffs schätzen. Da aber nur ein Viertel des durchgeleiteten Gases Wasser-

dampf war, ist diese Zahl noch durch 4 zu dividiren. Wir können also sagen, dass nicht mehr als 15 pCt. des Sauerstoffs freigeblieben sind. Dass es nur ein kleiner Bruchtheil ist, zeigt Tabelle II, weil nur kleine Mengen Stickoxyd in Schlange (*B*) gefunden wurden und diese Mengen sich bei grösserer Durchleitungsgeschwindigkeit verminderten. Daher ist es unmöglich, dass die Gleichgewichtsverschiebung bei der Reaction erheblich sein kann. Dass kein Stickoxyd in dieser Schlange bei Versuch No. 1 gefunden wurde, ist wahrscheinlich aus der grösseren Geschwindigkeit, die bei diesem Versuch herrschte, zu erklären.

Bei Versuch Nr. 5 war noch eine Absorptionsschlange hinter Schlange (*C*) eingesetzt, um zu sehen, ob bei grösseren Geschwindigkeiten alles Stickoxyd vollständig durch Schlange (*C*) absorbirt wurde. Es wurden 0.15 ccm Stickoxyd in diesem dritten Rohr gefunden. Dieses plus 1.03 ccm [= die in Schlange (*C*) gefundene Menge] giebt 1.18 ccm, welches unter II in Tabelle II steht. Beim Versuch No. 1 war auch die Geschwindigkeit sehr gross, sodass etwas Stickoxyd hier verloren gegangen sein kann. Aber bei den Versuchen No. 2, 3 und 4 waren die Geschwindigkeiten so klein, dass, wie die Versuche mit Funken lehrten, es kaum möglich ist, dass Stickoxyd verloren ging.

Berechnung des Gleichgewichts.

Bei dem Wasserzerfall gilt die Gleichung:

$$\frac{[H_2]^2\,[O_2]}{[H_2O]^2} = K_1 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1),$$

welches, wenn x den Bruchtheil der dissociirten Wassermoleküle darstellt, wird

$$\frac{P}{RT}\,\frac{x^3}{(2-x)\,(1-x)^2} = K_1.$$

Bei 2000° und P = 1 Atm. ist x = 0.018[1]), daher

$$K_1 = \frac{P}{RT} \cdot 2.9 . 10^{-6},$$

Bei der Stickoxydbildung haben wir die Gleichung:

$$\frac{[NO]^2}{[N_2]\,[O_2]} = K_2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2).$$

Wenn y die Moleküle NO, bezogen auf die Gesammtmolekülzahl, darstellt, haben wir für die Verhältnisse, bei welchen Stickstoff und Sauerstoff in Luft existiren,

$$\frac{y^2}{\left(0.79 - \frac{y}{2}\right)\left(0.21 - \frac{y}{2}\right)} = K_2.$$

[1]) Nernst und Wartenberg, Nachrichten d. Kgl. Gesellschaft d. Wiss., Göttingen **1905**, Heft I, S. 9.

Bei 2000° und atmosphärischem Druck ist y = 0.0117[1]), daher

$$K_2 = 8.5 . 10^{-4} .$$

Das Product der Gleichungen (1), (2) liefert die Gleichung

$$\frac{[NO]^2 [H_2]^2}{[N_2][H_2O]^2} = K_1 K_2 = K \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (3),$$

welche die Gleichgewichtsbedingung für die Reaction

$$N_2 + 2\,H_2O = 2\,NO + 2\,H_2.$$

Bei 2000° und atmosphärischem Druck hat die Constante der Gleichung (3) den folgenden Werth:

$$K = K_1 K_2 = \frac{P}{RT} 2.5 . 10^{-9} .$$

Vor der Reaction sei die Gesammtmolekülzahl 1, von der ³/₄ N_2-Moleküle und ¹/₄ H_2O-Moleküle sind. Beim Gleichgewicht sei z die entstandene Menge der NO- bezw. H_2-Moleküle, dann ist die Gesammtmolekülzahl nach erreichtem Gleichgewicht $1 + \frac{z}{2}$, und die einzelnen Concentrationen ergeben sich zu:

$$[NO] = [H_2] = \frac{P}{RT} \frac{z}{1 + \frac{z}{2}} = \frac{P}{RT} . \frac{2\,z}{2 + z};$$

$$[N_2] = \frac{P}{RT} . \frac{0.75 - \frac{z}{2}}{1 + \frac{z}{2}} = \frac{P}{RT} . \frac{1.5 - z}{2 + z};$$

$$[H_2O] = \frac{P}{RT} . \frac{0.25 - z}{1 + \frac{z}{2}} = \frac{P}{RT} . \frac{0.5 - 2\,z}{2 + z} .$$

Daher:

$$\frac{P}{RT} . \frac{16\,z^4}{(2 + z)\,(1.5 - z)\,0.5 - z)^2} = K = \frac{P}{RT} . 2.5 . 10^{-9} .$$

Im Vergleich zu den übrigen Zahlen des Nenners können wir z weglassen, und bekommen

$$z = 0.0033.$$

Das heisst, bei 2000° sollte 0.33 pCt. Stickoxyd aus Stickstoff von ³/₄ atmosphärischem Druck und Wasserdampf von ¹/₄ atmosphärischem Druck sich bilden.

Wenn die Versuche No. 1, 4 und 5 auf einen Liter durchgeleitetes Gas berechnet werden, bekommen wir die Werthe der Tabelle IV.

---

[1]) Nernst, Nachrichten d. Kgl. Gesellschaft d. Wiss., Göttingen 1904, Heft 4, S. 16.

Tabelle IV.

Versuch No.	Ein Liter Gas in Minuten hindurchgeleitet	Stickoxyd pro Liter ccm
1	24	0.19
5	28	0.64
4	170	2.66

Nach diesen Werthen scheint die Reaction sehr langsam vor sich zu gehen, wahrscheinlich in Folge der Trägheit des Stickstoffs und der geringen Concentration des Sauerstoffs. Bei unendlicher Zeit dürfen wir die gebildete Menge Stickoxyd auf etwa 4.0 ccm schätzen, während nach der Theorie 3.3 ccm zu erwarten sind. Die Uebereinstimmung ist der Grössenordnung nach gut, aber der gefundene Werth ist unsicher, sowohl wegen der Diffusion des Wasserstoffs wie auch, weil das Gleichgewicht nicht erreicht wurde.

Diese Reaction zwischen Stickstoff und Wasserdampf ist chemisch interessant, weil sie zeigt, dass Stickstoff bei höheren Temperaturen auf Wasserdampf reducirend einwirkt. Diese Einwirkung kann durch Vergrösserung des Partialdrucks des Stickstoffs beliebig vergrössert werden.

Diese Arbeit wurde auf Veranlassung des Hrn. Professors Nernst durchgeführt. Ich möchte auch an dieser Stelle Hrn. Professor Nernst meinen Dank für sein stetiges Interesse und seine Rathschläge bei vorliegender Arbeit aussprechen. Ebenso bin ich Hrn. Dr. von Wartenberg sehr dafür verbunden, dass er den grösseren Theil der Versuche über die Diffusion des Wasserstoffs ausführte.

---

520. F. Kehrmann: Ueber Azoxonium-Verbindungen.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. August 1905.)

Am Schlusse der I. Mittheilung[1]) ist erwähnt, dass aus Phenanthrenchinon und *o*-Amidophenol eine Verbindung entsteht, welche ich, in Folge der gleichzeitigen Bildung von Oxydationsproducten des Amidophenols, für das Phenanthrophenazoxin zu halten geneigt war.

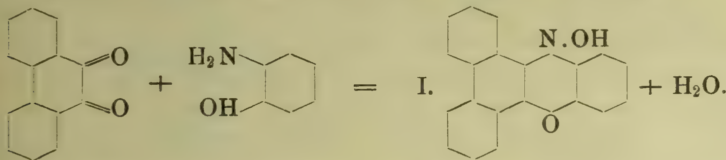
Hr. M. Mattisson hat sich auf meine Veranlassung nun ebenfalls mit dem Studium dieser Verbindung beschäftigt. Wir haben das Folgende festgestellt[2]):

---

[1]) Diese Berichte 34, 1626 [1901].

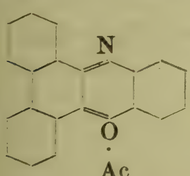
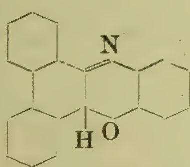
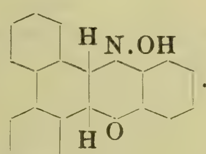
[2]) Diese Versuche wurden im Jahre 1901 ausgeführt.

I. Die Condensation verläuft in Alkohol- und Benzol-Lösung in normaler Weise unter Bildung einer farblosen Pseudoform des Phenanthro-phenazoxoniums (1), entsprechend folgender Gleichung:



Die besonders bei Gegenwart von Essigsäure erfolgende Bildung von Oxydationsproducten des *o*-Amidophenols ist Nebenreaction und findet in neutraler Benzollösung nicht statt.

II. Concentrirte Mineralsäuren, besonders leicht Schwefelsäure, verwandeln diese Pseudoform in die violetten Salze des Phenanthro-phenazoxoniums (II), aus welchem schon durch wenig Wasser die Pseudobase regenerirt wird, indem intermediär eine gelbe Verbindung entsteht:

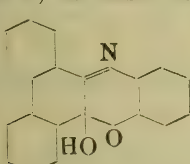
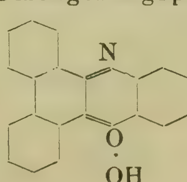
II.  III.  IV. 

III. Zinnchlorür führt die Oxoniumverbindung bei Gegenwart von Säuren in *ps*-Phenanthro-phenazoxin (III) über, einen sehr oxydablen, gelben Körper, welcher an der Luft von selbst unter Sauerstoffaufnahme in die Pseudobase (I) zurückverwandelt wird.

IV. Anders dagegen wirkt Phenylhydrazin in Benzollösung auf die Pseudobase (I), welche dadurch unter Addition von zwei Atomen Wasserstoff in ein Dihydro-oxy-phenanthrazoxin übergeht (IV).

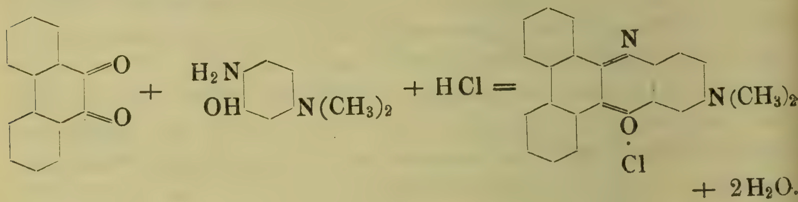
V. Versetzt man die alkoholische Lösung des Letzteren mit einer Spur Mineralsäure, so verwandelt es sich plötzlich unter Wasserabspaltung in die gelbe Pseudoform des Phenanthrophenazoxins.

VI. Die in Folge der Einwirkung von Wasser auf die violetten Salze des Phenanthrophenazoxoniums intermediär gebildete gelbe Modification der Pseudobase dieses Letzteren entspricht jedenfalls der Structurformel V, ist also bereits ein Umlagerungsproduct des

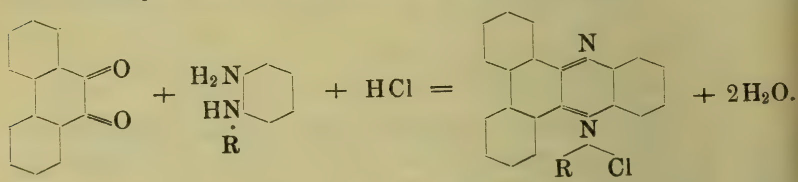
V.  VI. 

eigentlichen Phenanthro-phenazoxoniumhydroxyds VI, welches wie seine Salze violett gefärbt sein müsste, indessen in freiem Zustande nicht dauernd existenzfähig zu sein scheint.

VII. Verwendet man an Stelle des *o*-Aminophenols dasjenige Dimethylaminoderivat desselben, welches durch Reduction des Nitroso-dimethyl-*m*-aminophenols erhalten wird, zur Condensation mit Phenanthrenchinon, so entsteht bei Gegenwart einer starken Säure in normaler Reaction ein Azoxoniumfarbstoff, das Meldola-Blau der Phenanthren-Reihe:



Diese Reaction, welche von A. Fries[1]) gefunden, aber theoretisch anders interpretirt worden ist, entspricht durchaus der Entstehung der Azoniumkörper aus *o*-Diketonen und monoalkylirten *o*-Diaminen[2]):



In Folge dieser Erkenntniss ist eine bisher bestandene Lücke in dem Parallelismus der zur Bildung einerseits von Azonium-, andererseits von Azoxonium-Farbstoffen führenden Reactionen ausgefüllt.

Experimenteller Theil.

Farblose Pseudobase des Phenanthro-phenazoxoniums.
(Formel I der Einleitung.)

Zur Darstellung dieser bereits vor mehreren Jahren[3]) kurz erwähnten Verbindung, welche bei Beginn dieser Untersuchung[4]) für Phenanthro-phenazoxin gehalten wurde, erhitzt man 10 g Phenanthrenchinon und 5 g *o*-Aminophenol, beide fein zerrieben, mit 100 ccm Benzol kurze Zeit rückfliessend zum Sieden. Nach Verlauf einer halben Stunde ist alles Phenanthrenchinon verschwunden, während

---

[1]) D. R.-P. 130743. [2]) O. N. Witt, diese Berichte 20, 1183 [1887].
[3]) Diese Berichte 28, 344 [1895]. [4]) Diese Berichte 34, 1626 [1901].

sich das Condensationsproduct grösstentheils als in Benzol sehr schwer lösliches, hellgraues Krystallpulver ausgeschieden hat. Man saugt siedend heiss ab und wäscht mit Benzol nach. So dargestellt, ist das Product schon sehr rein. Zur Analyse wurde es aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkrystallisirt und bei 110° getrocknet.

$C_{20}H_{13}NO_2$.	Ber.	C 80.27,	H 4.35,	N 4.68.
	Gef.	» 80.46, 79.95,	» 4.79, 4.76,	» 4.86.

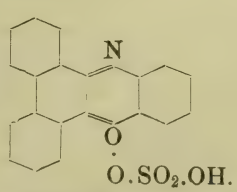
Der Körper bildet in reinem Zustande silberglänzende, fast farblose Nädelchen vom Schmp. 206°, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und in Benzol kaum, etwas mehr in einem Gemisch beider Substanzen und in Eisessig löslich. Englische Schwefelsäure löst mit schön blauvioletter Farbe, welche auf Zusatz von wenig Wasser blutroth wird; etwas mehr Wasser färbt gelb und fällt gelbe Flocken, die durch viel Wasser rasch farblos werden, indem die farblose Form der Pseudobase zurückgebildet wird.

Gelbe Pseudobase des Phenanthro-phenazoxoniums.
(Formel V der Einleitung.)

Diese Verbindung, welcher mit Rücksicht auf ihre Farbe und bekannte Analogien die vorstehende, noch eine der beiden chinoïden Doppelbindungen aufweisende Formel zuzuschreiben ist, lässt sich nur vorübergehend nachweisen. Es gelang nicht, dieselbe abzufiltriren und von der Mutterlauge zu trennen, ohne dass rasch Verwandlung in die farblose Form eintritt. In Suspension kann man sie erhalten, wenn man die concentrirte, violette, schwefelsaure Lösung des Oxoniumsalzes vorsichtig bis zur Ausscheidung orangegelber Flocken mit Eis versetzt.

Auf die Natur dieses Körpers kann jedoch mit ziemlicher Sicherheit geschlossen werden aus der Analogie mit der höher homologen, in *p*-Stellung zum Stickstoff methylirten Verbindung, welche in beiden Formen beständig ist. Dieselbe liefert ferner beständigere Salze, wie die unten erwähnten und wird in einer folgenden Abhandlung beschrieben werden[1]).

Saures Sulfat des Phenanthro-phenazoxoniums,



Lässt man eine kalt dargestellte, concentrirte Lösung der Pseudobase in englischer Schwefelsäure in einer Porzellanschale Feuchtigkeit

[1]) Gemeinsam mit A. Winkelmann.

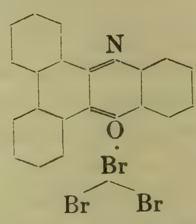
aus der Luft anziehen, so beginnt bald die Ausscheidung violetter, glänzender Kryställchen eines Sulfats, während sich die Mutterlauge heller färbt. Als die Ausscheidung genügend reichlich geworden war, wurde abgesaugt und durch Zerreiben und Pressen zwischen porösem Thon von der anhaftenden Schwefelsäure möglichst befreit. Zur Bestimmung der Schwefelsäure wurde eine gewogene Menge mit siedendem Wasser wiederholt ausgekocht und die vereinigten Filtrate mit Chlorbaryum gefällt.

$C_{20}H_{13}NSO_5$. Ber. SO_3 21.16. Gef. SO_3 23.61, 24.10.

Es war demnach nicht gelungen, die mechanisch anhaftende Schwefelsäure ganz zu entfernen.

Erhitzt man die mit Alkohol verdünnte, schwefelsaure Lösung des Sulfats einige Zeit zum Sieden, so tritt Spaltung des Körpers in die Generatoren, Phenanthrenchinon und *o*-Aminophenol ein. Dasselbe bewirkt auch alkoholische Salzsäure beim Erwärmen.

Perbromid des Phenanthrophenazoxoniums,



1 g Pseudobase wird in 10 g Nitrobenzol heiss gelöst, etwas abgekühlt und mit 14 g einer 4-proc. Lösung von Brom in Nitrobenzol vermischt, worauf sich das Gemisch kirschroth färbt, ohne dass ein Niederschlag entsteht. Auf Zusatz von 50 g Benzol zu der noch lauwarmen Lösung fällt dann das Perbromid in Gestalt eines grünlichmetallglänzenden, krystallinischen Niederschlags aus. Derselbe, abgesaugt, mit Benzol gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, ergab die folgenden Zahlen:

$C_{20}H_{12}NOBr_3$. Ber.	C 45.98,	H 2.30,	N 2.68,	Br 45.98.
Gef.	» 46.45, 45.79,	» 2.64, 2.91,	» 2.63, 2.85,	» 45.86.

Der Versuch war ausgeführt worden in der, wie sich nachher zeigte, unrichtigen Voraussetzung, dass die Pseudobase Phenanthrophenazoxin sei, welches durch ein Molekül Brom zum Oxoniumbromid hätte werden sollen. Die Bildung des Perbromids erklärt sich dadurch, dass aus Benzol und Brom Bromwasserstoff entsteht, und dass das unter Wasserbildung entstandene Bromid sofort Brom addirt. Natürlich bleibt bei den angewendeten Mengen ein Theil der Pseudobase unverändert in den Mutterlaugen, da zur vollkommenen Umwandelung etwa die doppelte Menge des Halogens nöthig ist.

ps-Phenanthro-phenazoxin. (Formel III der Einleitung.)

Diese Verbindung entsteht durch Reduction der Pseudobase mit salzsaurer Zinnchlorürlösung, ferner aus der im nächsten Kapitel beschriebenen Verbindung durch Wasserabspaltung. 1 g Pseudobase wurde mit 200 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt und mit einer Auflösung von 5 g krystallisirtem Zinnchlorür in 20 ccm concentrirter Salzsäure und 80 ccm Wasser versetzt. Die Base geht in Lösung, und die gelbe, grün fluorescirende Flüssigkeit scheidet während des Erkaltens ebenso gefärbte lange Nadeln ab. Man vervollständigt die Abscheidung durch Wasserzusatz, saugt ab und krystallisirt einmal aus Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen salzsaurer Zinnchlorürlösung um. Unterlässt man den Zusatz des Reductionsmittels, so oxydirt sich die Verbindung in Lösung rapid zur Oxybase. In trocknem Zustande ist sie bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich haltbar, oxydirt sich dagegen schnell beim Erwärmen auf 80°, ebenso beim Lösen in englischer Schwefelsäure. Zur Analyse wurden die Krystalle im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

$C_{20}H_{13}NO$. Ber. C 84.80, H 4.59, N 4.95.
Gef. » 84.09, 84.05, » 5.09, 4.99, » 5.11.

Die etwas zu niedrigen Zahlen für Kohlenstoff erklären sich durch unvermeidliche partielle Oxydation. Eine während einer halben Stunde bei 100° getrocknete Probe war völlig in das farblose Ausgangsmaterial zurückverwandelt.

$C_{20}H_{13}NO_2$. Ber. C 80.27, H 4.35.
Gef. » 80.43, » 4.77.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Pseudobase des Phenanthro-phenazoxoniums.

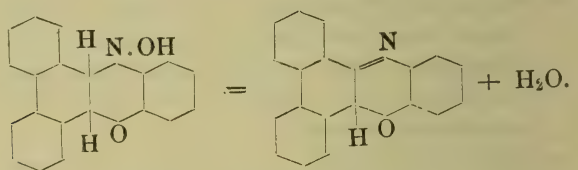
Dihydro-oxy-phenanthrophenazoxin (Formel IV der Einleitung).

Verreibt man die Pseudobase mit Phenylhydrazin zum dicken Brei und erwärmt vorsichtig, so geht unter kräftiger Stickstoffentwickelung rasch alles in Lösung. Letztere erstarrt bald darauf während des Erkaltens zur Krystallmasse. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol erhält man die neue Substanz in schneeweissen, atlasglänzenden Nadelbüscheln, welche in Benzol und Alkohol in der Wärme ziemlich gut löslich sind und sich an trockner, reiner Luft bei gewöhnlicher Temperatur kaum verändern. Die Analyse ergab, dass das Phenylhydrazin, wie in manchen anderen Fällen, hier lediglich reducirend gewirkt und 2 Wasserstoffatome addirt hat, ohne die Hydroxylgruppe zu entfernen. Die Krystalle mussten im Vacuum über Chlorcalcium getrocknet werden.

$C_{20}H_{15}NO_2$. Ber. C 79.83, H 4.98, N 4.65.
Gef. » 80.45, 80.15, » 5.50, 4.92, » 4.69.

Beim Erhitzen auf 100° verwandelt sich der Körper unter Wasserverlust und Oxydation in die ursprüngliche Pseudobase. Englische Schwefelsäure löst anfangs farblos; die Lösung wird aber bald blauviolett unter Bildung von Schwefligsäureanhydrid und enthält dann die der Pseudobase entsprechende Oxoniumverbindung.

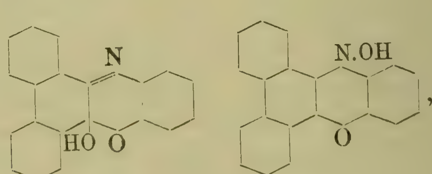
Ein interessantes Verhalten zeigt die Substanz bei Berührung mit verdünnten Säuren. Fügt man zur farblosen, alkoholischen Lösung einen Tropfen verdünnter Salzsäure, so fällt momentan ein grünlichgelber, krystallinischer Niederschlag aus, welcher nichts anderes ist, als das im vorhergehenden Kapitel beschriebene *ps*-Phenanthrophenazoxin. Die Reaction wird zwanglos durch die folgende Gleichung dargestellt:



Man sieht, dass hierdurch die genetischen Beziehungen der sämmtlichen, in dieser Abhandlung beschriebenen Verbindungen klar werden, und damit rechtfertigen sich die denselben gegebenen Structurformeln. Die Substanzen mit einer oder zwei chinoïden Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindungen sind farbig, die anderen farblos. Die Veränderungen im Molekül beruhen auf Verschwinden resp. auf Wiederherstellung dieser Doppelbindungen.

Aus den vorstehend mitgetheilten Thatsachen und aus älteren Beobachtungen kann man die folgenden, allgemeiner interessirenden Schlüsse ziehen.

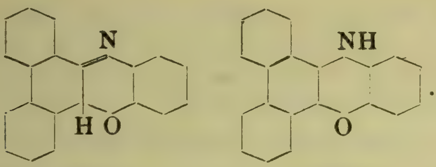
I. Den Azoxonium-Salzen entsprechen unter Umständen nicht nur eine, sondern zwei oder noch mehrere, unter sich isomere Pseudoformen der Basen, z. B.



gelb farblos

welche sich als Pseudobasen im Sinne von Hantzsch dadurch charakterisiren, dass sie durch Säuren in die Oxoniumverbindungen zurückverwandelt werden.

II. Die Azoxine existiren ebenfalls in mehreren structurisomeren Formen, welche je nach ihrer Constitution farblos oder farbig erscheinen, z. B.



gelb farblos

In Gemeinschaft mit Hrn. A. Winkelmann habe ich ein eingehendes Studium der sich vom Phenanthrenchinon ableitenden Azoxoniumverbindungen begonnen. Wir haben bereits interessante Resultate erhalten, welche später mitgetheilt werden sollen.

Ich hatte diese Mittheilung hier schliessen wollen. Da indessen Hr. A. Hantzsch mir nach Lectüre meiner kurzen Kritik[1]) seiner Auffassung der Oxoniumfarbstoffe[2]) privatim den Wunsch ausgedrückt hat, meine von der seinigen abweichende Ansicht möglichst bald begründet zu sehen, so möge es mir gestattet sein, in den folgenden Sätzen meine eigene Auffassung der Frage, ob »Oxonium« oder »Ammonium«, im Anschluss an die Resultate meiner Versuche vorläufig darzulegen, indem ich mir vorbehalten muss, bei sich später darbietender Gelegenheit auf Einzelheiten noch näher einzugehen.

I. Die Eigenschaften der Salze des Dimethylpyrons und ähnlicher Verbindungen, welche primär und secundär gebundenen Sauerstoff enthalten, also den Salzen der Aminbasen entsprechen, können überhaupt nicht zum Maassstab für die Beurtheilung der Eigenschaften des tertiär gebundenen Sauerstoffs (und Schwefels) in den eigentlichen Oxonium- resp. Thionium-Verbindungen dienen. Es müssen zwischen beiden Körpergruppen ähnliche relative Unterschiede bestehen, wie zwischen den schwach basischen Aminen der aromatischen Reihe und den aromatischen Azoniumverbindungen. Alles dasjenige, was Hantzsch Seite 2143—2146 bis zu dem Satze: »Nun sind allerdings Oxoniumsalze« anführt, ist daher für die hier behandelte Frage nebensächlich.

II. Die Eigenschaften der nicht amidirten, tertiären Oxonium- resp. Thionium-Salze sind bisher, besonders mit Bezug auf ihre Beständigkeit gegenüber der hydrolysirenden Wirkung des Wassers nicht genügend und vor allem noch garnicht systematisch vergleichend untersucht. Es ist daher mindestens verfrüht, aus deren nicht genügend bekannten Eigenschaften Schlüsse auf die wahrscheinlichen Eigen-

[1]) Diese Berichte 38, 2577 [1905]. [2]) Diese Berichte 38, 2143 [1905].

schaften ihrer Amidoderivate zu ziehen, um so zu finden, dass die Beständigkeitsgrade der Letzteren mit der Oxoniumformel im Widerspruch ständen.

III. Es ist überhaupt unzweckmässig, die amidirten Oxoniumverbindungen mit den sogenannten parachinoïden Ammoniumverbindungen zu vergleichen; dieselben können nur mit den orthochinoïden Azoniumverbindungen verglichen werden. Da zeigt sich dann, dass die nicht amidirten Azoniumverbindungen ähnliche Eigenschaften haben, wie die Oxonium- und Thionium-Verbindungen, wenn auch der basische Charakter stufenweise in der Reihenfolge Azonium > Thionium > Oxonium abnimmt. Dasselbe muss daher auch in den Amidoderivaten der drei Reihen der Fall sein. Dies trifft auch in der That zu, wenn man vollkommen analoge Verbindungen mit einander vergleicht. Hand in Hand mit der Abnahme der Basicität geht die Zunahme der Hydrolysirbarkeit der Salze, der Neigung zur Umlagerung bezw. der Anhydrisirung der freien Basen, sowie die Zunahme der Substituirbarkeit, welche bei den Oxonium- und Thionium-Farbstoffen viel grösser ist, als bei den Azoniumfarbstoffen. Auf der anderen Seite scheint es mir, dass man bisher über eine grosse Schwierigkeit zu leicht hinweg gegangen ist, welche die Auffassung der eine oder mehrere primäre oder secundäre Amidogruppen enthaltenden Farbstoffe als parachinoïde Ammoniumverbindungen einschliesst, nämlich die alsdann nothwendige Annahme einer aromatisch gebundenen, beständigen, stark basischen Gruppe, $:N\begin{cases} H \\ H \\ OH \end{cases}$, beispielsweise in der wässrigen Lösung der freien Base des Phenosafranins und ähnlicher Farbstoffe. Alle Eigenschaften der primär amidirten Farbstoffe deuten aber darauf hin, dass sie dieselbe basische Gruppe enthalten wie die secundär und tertiär amidirten.

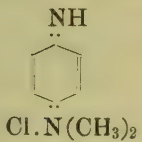
Diese Schwierigkeit schwindet völlig bei der Annahme der Azonium-, Thionium-, Oxonium- und Carbonium-Formeln. Speciell in der Reihe des Triphenylmethans ist sie durch A. v. Baeyer's Forschungen[1]) beseitigt worden. Die von v. Baeyer modificirte Rosenstiel'sche Carboniumformel ist zweifelsohne der beste Ausdruck der Thatsachen. Es ist garnicht sicher, ob Farbstoffe mit den Gruppen

$$:N\begin{cases} H \\ H \\ OH \end{cases} \quad \text{resp.} \quad :N\begin{cases} H \\ H \\ Cl \end{cases} \quad \text{resp.} \quad :N\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ OH \end{cases}$$

überhaupt jemals dargestellt worden sind und nicht vielmehr bisher

[1]) Diese Berichte 38, 569 und 1156 [1905].

nur in der Phantasie der Chemiker existirt haben. Jedenfalls bedarf die Verbindung



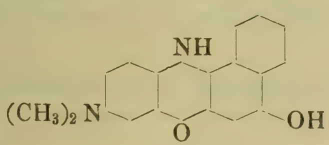
und ähnliche, nochmaliger eingehender Untersuchung.

IV. Ich möchte doch noch besonders darauf hinweisen, dass ich den Parallelismus der Eigenschaften der Azonium-, Azthionium- und Azoxonium-Farbstoffe in einer grossen Zahl von Fällen nachgewiesen habe[1].

V. Zum Schluss noch einige specielle Bemerkungen.

1. Hantzsch bezweifelt[2]) die von mir behauptete Leichtlöslichkeit des Monanilinophenazoxoniumchlorids und der analogen Thioniumverbindung in Wasser, bleibt aber den Beweis schuldig, der durch Ausführung von quantitativen Löslichkeitsbestimmungen zu erbringen wäre. Ich bemerke hierzu, dass beide Salze durch Kochen mit reinem Wasser partiell unter Ausscheidung der unlöslichen Basen hydrolysirt werden.

2. Welche wirklichen Veränderungen mit den drei Farbstoffen, »Lauth'sches Violett, Methylenblau, Meldola-Blau«, vor sich gehen, wenn man ihre wässrigen Lösungen nach Zusatz von 1 Aequivalent Alkali längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, hat Hr. Hantzsch zwar nicht untersucht, behauptet jedoch, dass hierbei bestimmt irgend eine »Pseudobase« entstehen müsse. Nun ist das, was er für die Pseudobase des Meldola-Blaus hält, und welcher er die Formel



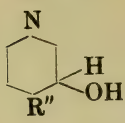
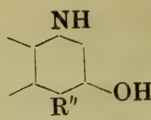
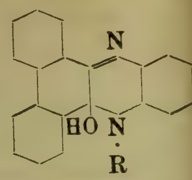
ertheilt, keineswegs eine solche Pseudobase, sondern vielmehr Leukooxy-Meldola-Blau, welches durch Säuren unverändert bleibt und sich an der Luft zu Dimethylamido-phenonaphtoxazon oxydirt.

---

[1]) Ann. d. Chem. 322 1—76.

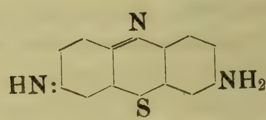
[2]) Diese Berichte 38, 2147 [1905].

Ferner ist in der Pseudobase des Flavindulins weder, wie Hantzsch früher[1]) annahm, die Gruppe I, noch, wie er jetzt[2]) berichtigt, die

I.  II.  III. 

Gruppe II vorhanden. Die Formeln I und II scheinen vielmehr Druckfehler zu sein. Diese Pseudobase entspricht sehr wahrscheinlich der Formel III.

3. Hantzsch zieht aus dem Nachweis der Farblosigkeit des Chinon-diimids durch Willstätter den Schluss, dass eine Verbindung der Formel



farblos sein könne.

Dieser Schluss ist nur möglich, wenn man die Molekulargrösse, die auxochrome Wirkung der Amidogruppe und eine grosse Anzahl von entgegenstehenden Thatsachen unberücksichtigt lässt. Uebrigens ist, nebenbei bemerkt, Chinondiimid nicht völlig farblos, sondern allerdings sehr hell »gelb«. Schon das Phenyl-chinondiimid ist, wie seit langem bekannt, orangegelb. Auch einige Bemerkungen Willstätter's[3]), welche sich auf Fragen der Farbe beziehen, sind meiner Auffassung nach nicht ganz zutreffend. So steht, beispielsweise, die gelbe Farbe der Auramine nicht im Widerspruch, sondern im besten Einklang mit der von Graebe vertheidigten Ketonimidformel dieser Farbtoffe. Ich werde mir erlauben, bei passender Gelegenheit hierauf zurückzukommen.

Genf, Universitätslaboratorium, 5. August 1905.

---

[1]) Diese Berichte 33, 291 [1900]. [2]) Diese Berichte 38, 2149 [1905].
[3]) Diese Berichte 37, 4606 [1904].

521. Wilhelm Biltz: Beiträge zur Theorie des Färbevorganges. II. Mittheilung: Messungen über die Bildung anorganischer Analoga substantiver Färbungen[1]).

(Gemeinschaftlich mit Kurt Utescher.)

(Eingegangen am 29. Juli 1905.)

In einer früheren Mittheilung[2]) war gezeigt worden, dass zahlreiche anorganische Colloïde ihrem Lösungswasser durch Fasern in qualitativ ähnlicher Weise entzogen werden, wie organische Farbstoffe. Es war aus dieser Thatsache auf eine Wesensverwandtschaft beider Vorgänge geschlossen und unter Berücksichtigung der Resultate anderer Autoren[3]) hinsichtlich der einfachsten Färbevorgänge, des Ausfärbens mit substantiven Farbstoffen, die Möglichkeit discutirt worden, ob man diese einheitlich als Adsorptionswirkungen colloïdaler Stoffe auffassen könnte. Zur weiteren Begründung einer solchen Auffassung blieben noch zwei Fragen zu erledigen: Im Einklange mit Adsorptionsversuchen anderer Art hat sich für die Vertheilung substantiver Farbstoffe zwischen Faser uud Flotte ergeben, dass aus einer verdünnten Lösung relativ mehr Farbstoff aufgenommen wird, als aus einer concentrirteren; eine Adsorptionscurve mit den Concentrationen des Farbstoffes in der Faser (C_{Faser}) als Ordinate, den entsprechenden Concentrationen in der Flotte (C_{Flotte}) als Abscisse verläuft demnach concav gegen die Abscissenaxe und lässt sich vielfach durch eine Interpolationsformel von der Gestalt $\frac{C^n_{\text{Faser}}}{C_{\text{Flotte}}} = K$ ausdrücken, in welcher der Exponent n grösser als 1 und häufig ganzzahlig ist. Es war zu prüfen, ob bei der Aufnahme anorganischer Colloïde durch die Faser ähnliche Beziehungen obwalten.

Des weiteren fordert die Adsorptionstheorie, dass anorganische Substrate von physikalisch ähnlicher Beschaffenheit wie die pflanzliche und thierische Faser, nicht nur qualitativ, wie dies bereits v. Georgievics und neuerdings Heidenhain und Suida gezeigt haben, sondern auch quantitativ in gleicher Weise zur Farbstoffaufnahme befähigt sind.

---

[1]) Auszug aus den Nachrichten der Königl. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen; Math.-physikal. Klasse **1905**, Heft 1.

[2]) Diese Berichte **37**, 1766 [1904]; Nachrichten der Königl. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen; Math.-physik. Klasse **1904**, Heft 1.

[3]) Es ist nachzutragen, dass auch van Bemmelen im Laufe seiner Arbeiten über Adsorptionsverbindungen gelegentlich der gekennzeichneten Meinung Ausdruck verliehen hat. Zeitschr. für anorgan. Chem. **23**, 333 [1900].

Als anorganische Colloïde wurden Molybdänblau, Vanadinpentoxyd, Rutheniumammoniakoxychlorid und Silber, als organischer Vergleichsfarbstoff Benzopurpurin gewählt[1]).

1. Molybdänblau.

Zur Darstellung dieses bereits von Berzelius[2]) als Farbstoff erkannten Körpers empfehlen wir die folgende Vorschrift: Eine siedende Lösung von 15 g käuflichem Ammoniummolybdat, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$, in 250 ccm Wasser und 21 ccm 16-proc. Schwefelsäure wird durch einstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff reducirt; die Flüssigkeit färbt sich schon nach wenigen Augenblicken dunkelblau. Nach Beendigung der Reduction wird vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt, das Filtrat durch 4—6-tägige Dialyse von Elektrolyten befreit — das Dialysat muss schwefelsäurefreiund nahezu farblos sein und der Farbstoff durch Eindampfen isolirt. Man erhält eine vollkommen amorphe, tief dunkelblaue Masse, die durch Zerreiben bei Wasserbadtemperatur getrocknet werden kann und sich ohne Rückstand in Wasser lösen muss. Die Ausbeute beträgt etwa 7 g. Wird zu der geschilderten Reduction nicht die zum Freimachen der Molybdänsäure aus dem Molybdat berechnete Menge Schwefelsäure verwendet, so erhält man bei zu starkem Zusatz, vermuthlich durch Bildung der von Schultz-Sellack[3]) erwähnten Molybdänschwefelsäure, eine sehr viel geringere Ausbeute; im anderen Falle färbt sich bei der Reduction die Lösung grün, oder es tritt Abscheidung von Molybdänsulfid ein[4]).

Die Analyse eines unserer exsiccatortrocknen Präparate erwies die Abwesenheit von Schwefelsäure; der durch Ueberführen der Substanz in Molybdäntrioxyd ermittelte Molybdängehalt betrug im Mittel von 4 Bestimmungen 58.53 pCt., und zwar lag, wie nach einer von Muthmann ausgearbeiteten Titrationsmethode mit Permanganat bestimmt wurde, ein Oxydgemenge von der Durchschnittsformel Mo_6O_{17} vor. Das Präparat enthielt demnach 86.2 pCt.

---

[1]) Ueber einige dieser Versuche ist bereits in anderem Zusammenhange vorläufig berichtet worden. Nachrichten der Königl. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen; Math.-physik. Klasse 1904, Heft 1; Zeitschr. für physikal. Chem. 48, 615 [1904].

[2]) Lehrb. d. Chem. V, Bd. 2, 355 [1844].

[3]) Diese Berichte 4, 14 [1871]; vergl. Muthmann, Ann. d. Chem. 238, 124 [1887].

[4]) Eine krystallisirte Modification von Molybdänblau, $Mo_3O_8.5H_2O$, ist von Marchetti (Zeitschr. für anorgan. Chem. 19, 391 [1899]) beschrieben worden. Es wäre gewiss von höchstem Interesse gewesen, das Verhalten dieser Modification, die sich als Krystalloïd in Wasser lösen soll, mit dem der colloïdalen Lösung zu vergleichen; leider war es uns in zahlreichen Versuchen nicht möglich, nach den Angaben dieses Autors durch elektrolytische Reduction salzsaurer Lösungen von Molybdändioxyd andere als amorphe Massen zu erhalten, die dementsprechend in Lösung sich als vollkommenes Colloïd verhielten.

dieses Oxyds, der Rest bestand aus Wasser. Der starke Gehalt des Molybdänblaus Mo_3O_8 an Molybdäntrioxyd ist, wie die nachfolgenden Versuche zeigen, der Haltbarkeit des Materials förderlich.

Die Haltbarkeit der Molybdänblaulösungen wechselt stark mit der Verdünnung und der Temperatur. Kalte, concentrirte Lösungen bleiben lange praktisch unverändert. Bei längerem Kochen unter Rückfluss tritt bis zu einem gewissen Grade Oxydation ein. Je 20 ccm einer 5-proc. Lösung beanspruchen nach 15, 30 und 45 Min. langem Kochen 21.10, 20.10, 19.90 ccm $^1/_{50}$-*n*. Permanganat; nach 50 Min. wird der Titer constant. Wie vorauszusehen war, kann man demgemäss einer Oxydation vorbeugen, wenn man den Gehalt der Substanz an Molybdäntrioxyd durch Zusatz technischen Ammoniummolybdats von vornherein noch vergrössert. Es lieferten je 20 ccm einer 2.5-proc. Molybdänblaulösung, die nach Zusatz von 4.5 pCt. Ammoniummolybdat 0, 30, 45, 55, 65 und 75 Min. lang im Sieden erhalten waren, die Titrationswerthe: 10.20, 10.20, 10.15, 10.30, 10.30, 10.30 ccm $^1/_{50}$-*n*. Permanganat. Die Probenahme während des Versuches erfolgte zur Vermeidung von Luftzutritt mit Hülfe eines im Stopfen des Kolbens angebrachten sogen. Gifthebers.

Zu den Ausfärbeversuchen wurde derselbe Apparat benutzt; es sind dabei folgende Vorsichtsmaassregeln zu beachten: 1. Die Titration des in der Flotte nach dem Ausfärben zurückbleibenden Farbstoffüberschusses mit Permanganat ist unausführbar, weil, zumal bei Seidenfärbungen, oxydirbare Substanz aus der Faser in die Flotte übertritt (Seidenleim). Die Farbstoffbestimmung muss daher colorimetrisch[1]) vorgenommen werden. 2. Aus demselben Grunde muss der colorimetrische Vergleich unmittelbar nach Entnahme der Farbstoffprobe erfolgen, da die Flotte sonst zunächst, vermuthlich in Folge von Reduction des Molybdäntrioxyds zu Molybdänblau, merklich nachdunkelt. 3. Die zum colorimetrischen Vergleich hergestellten, stark verdünnten Lösungen andererseits verblassen leicht durch Oxydation an der Luft; es empfiehlt sich also auch aus diesem Grunde ein möglichst schnelles Arbeiten. Unter Einhaltung dieser Vorsichtsmaassregeln erhält man indessen constante Resultate.

---

[1]) Zu diesem Zwecke hat sich das Colorimeter nach Krüss mit Lummer und Brodhun'schem Prismenpaar bestens bewährt. Zeitschr. für anorgan. Chem. 5, 325 [1893]; Optisches Institut von A. Krüss, Hamburg. Nach dem experimentellen Abschlusse der vorliegenden Mittheilung ist die allgemeine Brauchbarkeit der colorimetrischen Methode u. a. von Suida (Wiener Monatsh. 25, 1107 [1904]) bezweifelt worden. Nach unseren Erfahrungen betragen die Einstellfehler höchstens 5 pCt. Als sonstige Fehlerquelle kommt für saure und basische Farbstoffe der bei der Herstellung der Verdünnungen merklich werdende Einfluss der Hydrolyse in Betracht; ferner bei Seiden- und Woll-Färbungen eine Trübung der Flotte durch Faserproducte. Der erste Fehler lässt sich durch grössere constante Säure- bezw. Alkali-Zuschläge eliminiren, der zweite durch hinreichend starkes Verdünnen der Flotten aus-

Die Ausfärbung ist nach 70 Min. langem Kochen beendet; in jedem Falle enthielt die Flotte eine constante Concentration von Ammoniummolybdat. Die hier und im Folgenden verwendeten Gespinstfasern sind zu Probefärbungen bestimmtes Material, für dessen Ueberlassung wir der Actiengesellschaft für Anilinfabrication zu Dank verpflichtet sind.

Die erste Spalte der folgenden Tabellen enthält die Anfangsconcentration der Flotten in Procenten.

Die Spalte 2 die Endconcentration in Procenten.

Spalte 3 den hieraus berechneten, durch Farbstoffabgabe an die Faser bewirkten Verlust der Anfangsconcentration.

Spalte 4 die von 1 g Substrat aufgenommene Menge Farbstoff in Gramm. Die procentischen Angaben beziehen sich im Folgenden sämmtlich auf die Flotte und nicht, wie dies in der Praxis üblich ist, auf die Faser.

Molybdänblau gegen Seide.

Je 1 g Seide, 150 ccm Flotte, 6.75 g Ammoniummolybdat.

0.20	0.057	0.143	0.215
0.50	0.124	0.376	0.564
2.00	0.400	1.60	2.40
3.00	0.650	2.35	3.525
4.00	1.22	2.78	4.17

Durch Zusatz von Elektrolyten wird ebenso, wie bei den substantiven Farbstoffen, der Effect gesteigert:

Bei einem Färbeversuch, der mit einem Zuschlag von 10 pCt. krystallisirtem Glaubersalz ausgeführt wurde, entsprachen einer Endconcentration von 0.24 pCt. eine an die Faser abgegebene Menge von 0.759 pCt. Farbstoff; unter gleichen Bedingungen ohne Salzzuschlag entsprachen einer gleichen Endconcentration nur 0.30 pCt. Farbstoffverlust. Bei einem zweiten Versuch kam auf eine Endconcentration von 0.69 pCt. mit Salzzuschlag ein Farbstoffverlust von 1.31 pCt., ohne Salzzuschlag ein solcher von 0.85 pCt.

---

schalten. Wir erhielten z. B. identische Resultate, wenn gleiche Farbstoffmengen einmal mit reinem Wasser, ein zweites Mal mit einem, den wirklichen Verhältnissen entsprechenden Volumen eines Wassers verdünnt wurden, das mit Wolle gekocht war. Bei Verwendung von Baumwolle traten überhaupt keine Unregelmässigkeiten auf. Es wurde des weiteren die colorimetrische Methode mit der von Knecht (Chem.-Ztg. 12, 857 [1888]) vorgeschlagenen Titrationsmethode mittels Pikrinsäure für Nachtblau- und Krystallviolett-Färbungen auf Wolle verglichen. Die Resultate waren innerhalb 5 pCt. die gleichen. Weitere Versuche über den Vergleich der colorimetrischen Methode mit den Titrationsergebnissen mittels Titantrichlorid (Knecht, diese Berichte 36, 1549 [1903]) hatten das gleiche günstige Ergebniss. Die Differenz beim Färben von Seide mit Orange II betrug im höchsten Falle 3.5 pCt.

Molybdänblau gegen Baumwolle.

Je 1 g Baumwolle, 130 ccm Flotte, 5.85 g Ammoniummolybdat, 13 g krystallisirtes Natriumsulfat.

0.50	0.081	0.419	0.545
2.00	0.40	1.60	2.08
3.00	0.80	2.20	2.86
4.00	1.70	2.30	2.99

2. Vanadinpentoxyd.

Sehr verdünnte Lösungen von Vanadinpentoxyd[1]) verändern sich an der Luft schnell; zum colorimetrischen Vergleich hat man daher die Verdünnungen erst unmittelbar vor dem Versuch vorzunehmen. In der Kochhitze schlägt die Farbe der Pentoxydlösungen in braun bis grünbraun um. Bei 50° bleibt indessen die Flüssigkeit lange Zeit unverändert. Für die Versuche wurde eine 0.23-proc. Stammlösung zweckmässig verdünnt und unter häufigem Umschwenken des Kolbens bis zur Constanz gefärbt.

Vanadinpentoxyd gegen Seide.

Je 1 g Seide, 250 ccm Flotte.

0.0288	0.0163	0.0125	0.0312
0.0375	0.0206	0.0169	0.0422
0.115	0.0815	0.0335	0.0837
0.173	0.135	0.0380	0.0950

Es war ferner beabsichtigt, mit colloïdalem Selen und colloïdalem Silber quantitative Ausfärbeversuche anzustellen.

Die Vorversuche mit Selen bestätigten die in der früheren Mittheilung beschriebenen Ergebnisse. Ausser Seide ist auch Wolle und Baumwolle für das Colloïd aufnahmefähig. Indessen wurden bei den anwendbaren Concentrationen die Lösungen nahezu vollkommen entmischt und so stark getrübt, dass ein colorimetrischer Vergleich unmöglich wurde. Goldlösungen und Sulfidlösungen verhalten sich, wie schon früher beobachtet, ähnlich; diese Colloïde sind so unbeständig und, wenn einmal ausgefällt, nicht wieder löslich, dass ausser den von der Faser aufgenommenen Mengen noch weitere Theile sedimentirt und dem Färbevorgange entzogen werden. Zu diesen Colloïden gehört auch das Berliner Blau. Anorganische Colloïde sind also zum quantitativen Vergleich mit organischen Farbstoffen nur dann brauchbar, wenn sie unter den obwaltenden Bedingungen reversibel sind.

Ueber die Adsorptionserscheinungen bei colloïdalem Silber wird in einem späteren Abschnitt berichtet.

[1]) Ueber die Darstellung vergl. diese Berichte 37, 1098 [1904].

3. Ruthenium-ammoniak-oxychlorid[1]).

Ausfärbungen mit Rutheniumammoniakoxychlorid, $Ru_2Cl_4(OH)_2(NH_3)_7 . 3 H_2O$, auf Baumwolle lassen sich in der Kälte innerhalb $^1/_2$—1 Stunde ohne Schwierigkeit vornehmen, wenn zur Beschleunigung des Vorganges die Faser mit der Flotte innig durchgeschüttelt wird.

Ruthenium-ammoniak-oxychlorid gegen Baumwolle.

Je 2.5 g Baumwolle; 50 ccm Flotte.

0.0050	—	0.0050	0.0010
0.0100	0.0003	0.0027	0.00194
0.0130	0.00095	0.01205	0.00240
0.0150	0.0019	0.0131	0.00262
0.0180	0.0034	0.0146	0.00292
0.0200	0.0052	0.0148	0.00296

4. Benzopurpurin[2]).

Benzopurpurin gegen Baumwolle.

A. Je 1 g Baumwolle, 100 ccm Flotte, 0.1 pCt. Natriumchlorid.

0.010	0.0025	0.0075	0.0075
0.025	0.0129	0.0121	0.0121
0.050	0.0360	0.0140	0.0140

B. Je 1 g Baumwolle, 150 ccm Flotte, 0.066 pCt. Natriumchlorid.

Noch bei extremer Verdünnung der Flotte (0.0005 pCt.) liess sich colorimetrisch ein Farbstoffrückstand feststellen; ein völliges Ausziehen des Färbebades findet nicht statt.

0.0050	0.0026	0.0024	0 00360
0.0075	0.0040	0.0035	0.00525
0.0150	0.0094	0.0056	0.00840
0.0200	0.0139	0.0061	0.00915
0.0250	0.0188	0.0062	0.0093
0.0500	0.0430	0.0070	0.0105

---

1) Präparat von Heräus, Hanau.

2) Ueber die Vertheilung von substantiven Farbstoffen zwischen Flotte und Baumwolle hat v. Georgievics, Zeitschr. f. Farben und Textil-Chemie 2, Heft 13 [1903], in jüngster Zeit eine Reihe von Versuchen veröffentlicht. Er arbeitete mit Benzopurpurin 4 B, Benzazurin, Geranin G, Mikadogelb und Benzobraun G; in allen Fällen wurde die Beziehung: $\frac{C^2_{Faser}}{C_{Flotte}} = K$ bestätigt. Die Resultate sind zum Vergleich mit den vorstehenden unmittelbar geeignet. Wir haben indessen unabhängig, um insbesondere den Einfluss von Salzzuschlägen zu prüfen, Färbeversuche mit Benzopurpurin angestellt.

Es wurde gelegentlich geprüft, ob der Endzustand beim Ausfärben mit Benzopurpurin auf Baumwolle ein anderer wird, wenn auf bereits schwach angefärbtem, getrocknetem Material in concentrirter Flotte weiter gefärbt wird (fractionirte Adsorption), als wenn sofort in die concentrirte Flotte eingegangen wird; es zeigte sich, dass dies nicht der Fall ist.

Zum Vergleich der verschieden starken Beeinflussung durch Salz wurden aus den aufgenommenen Farbstoffmengen der Serie A diejenigen für die Endconcentration der Serie B graphisch interpolirt:

Endconc.	Aufgenommener Farbstoff in g NaCl = 0.1 pCt.	Aufgenommener Farbstoff in g NaCl = 0.066 pCt.
0.0026	0.0076	0.0036
0.0040	0.0086	0.0052
0.0094	0.011	0.0084
0.0139	0.012	0.00915
0.0188	0.013	0.0093
0.0430	0.014	0.0105

Einer Verminderung der Salzmenge entspricht demnach eine stark bemerkbare Verminderung der Farbstoffabgabe. Beachtenswerth, aber nicht weiter auffällig ist, dass unsere Zahlen für Benzopurpurin im Gegensatz zu den bei anderer Salzconcentration ermittelten Resultaten von v. Georgievics sich nicht der Vertheilungsformel mit dem Exponenten 2 fügen.

Die Ergebnisse diesess Abschnittes sind in der Figur 1 (S. 2970) dargestellt[1]). Wie ersichtlich, existirt zwischen diesen anorganischen und dem organischen Farbstoffe kein wesentlicher Unterschied.

Ebensowenig zeigt sich ein solcher zwischen den Ausfärbungen auf Seide und auf Baumwolle. Die Zusammensetzung der gefärbten Faser ist bei gegebener Temperatur in ausgesprochenem Maasse von den Färbebedingungen: der Concentration des Farbstoffes und der Zuschläge abhängig. Die Curven entsprechen ihrer Gestalt nach vollkommen den Adsorptionscurven, wie sie van Bemmelen z. B. für die Aufnahme von Elektrolyten durch Hydrogele beobachtete.

Dass anorganische Stoffe, wie Glas, Thon u. s. w., angefärbt werden können, ist aus den Arbeiten von v. Georgievics[2]), Heidenhain[3]) und Suida[4]) bekannt. Die folgenden quantitativen Versuche wurden mit Molybdänblau, Collargol und Benzopurpurin angestellt. Als anorganisches Substrat wurde das Hydrogel des Aluminiumoxyds verwendet. Die Versuchstechnik war im ganzen die gleiche wie bei dem Färben von Fasern.

---

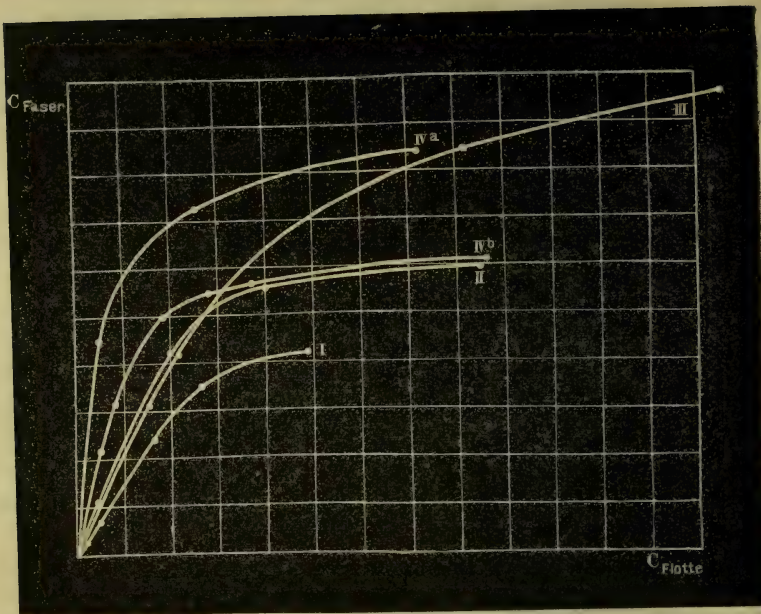
[1]) Die Curve für die Vertheilung des Rutheniumpräparates ist der Uebersichtlichkeit halber fortgelassen.

[2]) Chem.-Ztg. 19, 426 [1895].

[3]) Encyclopädie der mikroskopischen Technik, I, 335 [1903].

[4]) Wiener Monatsh. 25, 1107 [1904].

Fig. 1.



C_{Flotte} = Procente Farbstoff in der Flotte.
C_{Faser} = g Farbstoff in 1 g Faser.

Im Interesse der übersichtlichen Darstellung sind für die verschiedenen Curven diese Werthe in den verschiedenen nachstehend verzeichneten Maassstäben eingetragen worden:

I	Molybdänblau gegen Seide	$C_{Flotte} \times 4$	$C_{Faser} \times 1$
II	Molybdänblau gegen Baumwolle	$C_{Flotte} \times 5$	$C_{Faser} \times 2$
III	Vanadinpentoxyd gegen Seide	$C_{Flotte} \times 100$	$C_{Faser} \times 100$
IVa	Benzopurpurin gegen Baumwolle	$C_{Flotte} \times 200$	$C_{Faser} \times 600$
IVb	» » »	$C_{Flotte} \times 200$	$C_{Faser} \times 600$

1. Molybdänblau.

Es wurde jeweils die gleiche Menge (5 ccm) frisch gefällten Hydrogels mit einem Gehalte von 0.1046 g Al_2O_3 angefärbt.

Die Dosirung des Hydrogels in Pipetten ist völlig exact; der mitgetheilte Analysenwerth ist das Mittel der drei nachstehenden zu verschiedenen Zeiten erhaltenen: 0.1043, 0.1046, 0.1048. Das gefärbte Aluminiumoxyd setzte sich nach dem Ausfärben meist sehr schnell ab. Nur die verdünnten Lösungen bedurften bis zu 12 Stunden zur hinreichenden Klärung.

Molybdänblau gegen Aluminiumoxyd.

A. Je 150 ccm, 6.75 g Ammoniummolybdat.

0.50	0.122	0.378	5.42
2.00	0.465	1.535	22.0
3.00	0.74	2.26	32.4
4.00	1.29	2.71	38.9

B. Mit Zusatz von 10 pCt. kryst. Natriumsulfat.

Endconc.	Aufgenommener Farbstoff in g	Aufgenommener Farbstoff in g; interpolirt aus A
0.197	11.5	9
0.375	23.3	18

Die Verhältnisse liegen hier demnach genau so, wie bei der Faserfärbung.

2. Silber.

Ein reversibles, colloïdales Silber liegt in dem käuflichen Collargol vor, einem Silbercolloïd allerdings, das durch Zusatz geringer Mengen von Schutzcolloïd wasserlöslich gemacht ist: irreversible Colloïde, wie Selen, entsprechen, wie bereits betont, insofern nicht völlig den substantiven organischen Farbstoffen, als ihre Lösungen entweder garnicht oder fast vollständig bei dem Färbeprocesse erschöpft werden, in keinem Falle aber ein Gleichgewichtszustand[1]), der ja durch die Concurrenz zwischen der Lösungstendenz des Farbstoffes in Wasser und dem Adsorptionsvermögen des Substrates bedingt wäre, erzielt werden kann.

Baumwolle wird durch Collargol nur bei Salzzuschlag schwach angefärbt; da durch diesen, sowie auch durch Digeriren mit tannirter Baumwolle und beschwerter und unbeschwerter Seide eine Nuancenänderung des restirenden Farbstoffes verursacht wird, verbot sich die Anwendung des organischen Materials.

Das Hydrogel des Aluminiumoxyds lässt sich bei 40^0 ohne Störung innerhalb 60 Minuten bis zum Endzustand anfärben.

Collargol gegen Aluminiumoxyd.

Je 3.161 ccm Hydrogel = 0.0741 g Al_2O_3, 125 ccm Flotte.

0.25	0.140	0.110	1.86
0.30	0.174	0.126	2.125
0.40	0.255	0.145	2.44
0.50	0.353	0.147	2.48
0 60	0.450	0.150	2.53

3. Benzopurpurin.

A. Je 5 ccm Hydrogel = 0.0744 g Al_2O_3, 500 ccm Flotte. Bei extremer Verdünnung der Flotte (0.00025 pCt.) lässt sich nach Eintritt des Endzustandes noch ein Rückstand in der Flotte nachweisen.

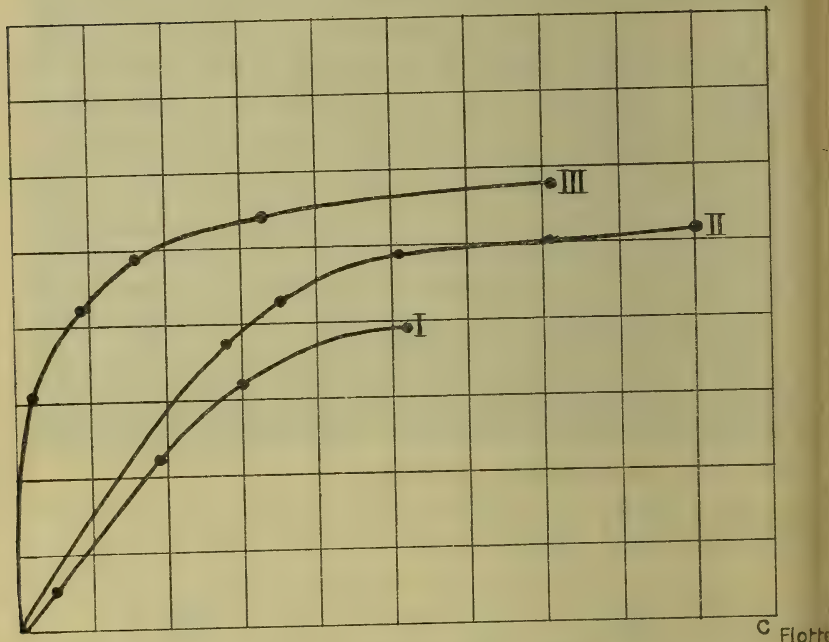
0.0175	0.0021	0.0154	1.035
0.0300	0.0094	0.0206	1.385
0.0400	0.0158	0.0242	1.63
0.0600	0.0330	0.0270	1.81
0.100	0.0710	0.0290	1.95

[1]) Von einem Gleichgewichtszustand bei Farbstoffadsorptionen darf zunächst nur mit einem gewissen Vorbehalte, zum mindesten aber nur unter vorläufiger Ausserachtlassung des Alterns der Adsorptionsverbindungen gesprochen werden.

B. Je 4.95 ccm Hydrogel = 0.079 g Al_2O_3 [1]), 200 ccm Flotte.

0.025	0.00014	0.0249	0.630
0.040	0.00222	0.0378	0.957
0.060	0.00975	0.0502	1.27
0.150	0.0975	0.0525	1.33

Fig. 2.



C_{Flotte} = Procente Farbstoff in der Flotte.
C_{Oxyd} = g Farbstoff in 1 g wasserfreien Oxyds.
Die Maassstäbe sind die folgenden:

I Molybdänblau	$C_{Flotte} \times 4$	$C_{Oxyd} \times 0.1$
II Silber	$C_{Flotte} \times 20$	$C_{Oxyd} \times 2$
III Benzopurpurin	$C_{Flotte} \times 100$	$C_{Oxyd} \times 3$

Aus der graphischen Darstellung dieser Resultate in Fig. 2 folgt, dass für die verwendeten Farbstoffe die Faser durch ein anorganisches Hydrogel ersetzt werden kann, ohne dass der quantitative Verlauf des Adsorptionsvorganges geändert wird. Auf Grund der nunmehr vollständigen Nachbildung eines Färbevorganges mit rein anorganischem Material scheint die Frage nach der Natur des Ausfärbeprocesses mit Stoffen vom Typus des Benzopurpurins, wollte man sich nicht zu ganz ungewöhnlichen An-

[1]) Anderes Präparat als bei A.

schauungen über die Reactionsfähigkeit einfach zusammengesetzter, anorganischer Stoffe entschliessen, demnach zu einem gewissen Abschlusse gelangt und zu Gunsten der Adsorptionstheorie entschieden zu sein.

Göttingen und Clausthal i./H.

---

522. Wilhelm Biltz: Beiträge zur Theorie des Färbevorganges. III. Mittheilung: Ueber die Zustandsaffinität einiger Schwefelfarbstoffe[1]).

[Gemeinschaftlich mit Paul Behre.]

(Eingegangen am 29. Juli 1905.)

Die Schwefelfarbstoffe stehen in färbereitechnischer Hinsicht den substantiven Farbstoffen nahe, da sie, wie diese, als solche unter der Einwirkung aussalzender Zuschläge der Faser einverleibt werden. Eine Orientirung über das Verhalten dieser Stoffe, sowei es in das Gebiet der Colloïdchemie fällt, schien einigen Nutzen zu versprechen, zumal sich bei der Mangelhaftigkeit unserer Kenntnisse über die Constitution dieser Körper von rein chemischen Gesichtspunkten in dieser Hinsicht kaum etwas Zusammenhängendes aussagen, geschweige denn prognosticiren lässt. In ihrem Verhalten als Colloïde, besonders in ihrer Fähigkeit, Adsorptionsverbindungen zu liefern, schliessen sich indessen, wie im Folgenden gezeigt wird, die Schwefelfarbstoffe den sonstigen bisher untersuchten Colloïden an und bilden somit ein neues Beispiel für die von mir früher[2]) aufgestellten und seither gut bewährten[3]) Regeln. Die für die Fähigkeit der Colloïde, specifische Reactionen unter Bildung von Adsorptionsverbindungen zu liefern, empfohlene Bezeichnung »Zustandsaffinität« dürfte daher in ihrer Anwendung auf diese zugleich am prägnantesten die Zugehörigkeit der Schwefelfarbstoffe zu der genannten Körperklasse kennzeichnen.

Zur Untersuchung wurden einige der sogenannten Immedialfarben, die wohl als typische Vertreter des Schwefelfarbstoffe gelten können,

[1]) Auszug aus den Nachrichten der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Math.-phys. Klasse 1905, Heft 1.

[2]) Vergl. hierzu und zu dem Folgenden: diese Berichte 37, 1095 [1904].

[3]) Gelegentliche abfällige Aeusserungen von Jordis (Zeitschr. f. anorgan. Chem. 44, 200 [1905]) kann ich nicht als ernsthafte Einwände anerkennen.

gewählt; wir sind für die Ueberlassung dieser Farbstoffe der Fabrik von Leopold Cassella & Co., Frankfurt a/Main, zu Dank verpflichtet.

1. Dialyse der Lösungen von Immedialfarben. Unterwirft man Lösungen von Immedialfarbstoffen in Schwefelalkalilaugen einer 10—14-tägigen Dialyse, so gelingt es, reine colloïdale Lösungen dieser Stoffe zu erhalten. Es wurden folgende Lösungen von nachstehendem Gehalt pro Liter angewandt.

	Farbstoff:	Soda, calc.:	Natriumsulfid, kryst.:
Immedialdirectblau B pat.	7 g	1 g	8 g
Immedialbordeaux G conc.	6 »	3 »	6 »
Immedialschwarz N N conc.. . . .	6 »	5 »	8 »
Immedialgelb D pat.	6 »	3 »	6 »

Die dialysirten Lösungen waren, abgesehen von dem stark getrübten Immedialgelb, klar und zum Theil über ein halbes Jahr haltbar. Zur Gehaltsbestimmung wurden je 100 ccm auf dem Wasserbade eingedampft und der bei 100° getrocknete Rückstand gewogen. Es enthielten:

100 ccm Immedialdirectblau: 0.096 g,
100 » Immedialbordeaux: 0.076 »
100 » Immedialschwarz: 0.109 »

2. Ultramikroskopische Prüfung. Die isolirten colloïdalen Lösungen unterschieden sich ausser Immedialgelb makroskopisch nicht von gewöhnlichen Lösungen. Ultramikroskopisch bemerkte man in verdünnten Lösungen einen mehr oder minder deutlichen Lichtkegel. Einzeltheilchen waren nur in ganz unwesentlichen Mengen vorhanden; technische, also salzhaltige Lösungen von Blau und Schwarz boten dasselbe Bild; in einer derartigen 1 : 250 verdünnten Bordeauxlösung waren indessen zahlreiche Theilchen in deutlicher Bewegung und von nahezu gleicher Grösse und gelblich-weisser, nicht besonders charakteristischer Farbe ihrer Beugungsscheibchen erkennbar.

3. Einwirkung von Elektrolyten. Reine colloïdale Lösungen von Immedialfarben zeigen gegen Elektrolyte die gleiche Empfindlichkeit wie andere Lösungen dieser Art: Die Fällungskraft des Elektrolyten wächst mit der Valenz des Kations; Nitrate fällen weniger stark als Chloride. In der folgenden Tabelle sind die Resultate verzeichnet, die erhalten wurden, als je 5 ccm der dialysirten Farbstofflösungen mit je 0.2 ccm $^1/_2$-äquivalentnormaler Elektrolytlösungen gemischt und einige Stunden sich selbst überlassen worden waren. Kürzere Zeiten

und grössere Salzmengen gaben weniger differente Ergebnisse. Es bedeutet:

+ Trübung,
++ beginnende Flockung; langsames Absetzen,
+++ völlige Flockung; völliges Absetzen.

Ein geklammertes Zeichen bedeutet denselben Effect in abgeschwächtem Maasse.

	Immedial-Directblau	-Bordeaux	-Schwarz
NaCl	+	(+)	(+)
KCl	++	++	+
$BaCl_2$	+++	+++	+++
$AlCl_3$	+++	+++	+++
KNO_3	+	(+)	(+)

4. Convectionsversuche. Colloïdale Lösungen von Immedialfarben sind, wie alle colloïdalen Lösungen, in elektrolytischem Sinne gesprochen, nahezu Isolatoren; dagegen erleiden sie unter dem Einflusse des elektrischen Stromes eine convective Ueberführung in Folge einer Potentialdifferenz zwischen Colloïdtheilchen und Lösungsmittel. Um dies zu zeigen, wurden in einem 250 ccm fassenden Ueberführungsapparate, der eine getrennte Entnahme von Kathoden- und Anoden-Flüssigkeit gestattete, die auf das 10-fache verdünnten elektrolytfreien Lösungen während 22—24 Stunden zwischen Platinblechelektroden der Einwirkung eines Starkstromes von 110 Volt unterworfen und die Verschiebung des Farbstoffgehaltes colorimetrisch ermittelt.

	+ Flüssigkeit	— Flüssigkeit	Mittel	urspr. Gehalt
Immedialdirectblau	0.0133 pCt.	0.0050 pCt.	0.0092 pCt.	0.0096 pCt.
Immedialbordeaux	0.0097 »	0.0014 »	0.0071 »	0.0076 »
Immedialschwarz	0.0156 »	0.0062 »	0.0109 »	0.0109 »

5. Einwirkung von Hydrosolen. Nach diesem Befunde stand zu erwarten, dass positiv geladene Colloïde die Immedialfarben aus ihren dialysirten Lösungen fällen, negative sie intact lassen würden. Aus den Resultaten der nachstehenden Tabelle ersieht man, dass, abgesehen von zwei Fällen einer eigenartigen Wirkung des sehr empfindlichen Vanadinpentoxyds — die Mischungen erstarrten alsbald zu einer durchsichtigen Gallerte — diese Erwartung scharf erfüllt wird. Bei der Ausführung der Versuche verwandte man je 2 ccm Farbstofflösung und wechselte, um die günstigen Fällungsbedingungen nicht zu übersehen, die Menge des zuzusetzenden Colloïds nach Bedarf.

		Immedial-Directblau	-Bordeaux	-Schwarz
Fe_2O_3 . . .		+ +	+ +	+
ZrO_2 . . .	+	+ + +	+ + +	+ +
ThO_2 . . .	Colloïde	(+ +)	+ +	+
Cr_2O_3 . . .		+ + +	+ + +	+ +
Al_2O_3 . . .		+ +	(+ + +)	+
Pt		0	0	0
Sb_2S_3 . . .	—	0	0	0
Berliner Blau	Colloïde	0	0	0
Vd_2O_5 . . .		gallertartig	gallertartig	0
SnO_2 . . .		0	0	0

Der Eintritt der völligen gegenseitigen Ausfällung entgegengesetzt geladener Colloïde ist an ein bestimmtes günstiges Mengenverhältniss der Reagentien geknüpft. Derartige Fällungsoptima wurden für die Combinationen: Immedialdirectblau: ZrO_2 und Immedialbordeaux: ZrO_2 aufgesucht.

ZrO_2 in ccm	Immedial-Directblau	-Bordeaux
0.2	(+)	+
0.4	+	(+ +)
1.0	+ +	+ +
2.0	+ + +	+ + +
5.0	(+ +)	+ +
2.0 [1]	(+)	+

6. Ausfärbeversuche. Die Adsorptionsverbindungen von Immedialfarben und Baumwolle mussten nach den in der voranstehenden Mittheilung niedergelegten Erfahrungen in ihrer Zusammensetzung abhängig von der Concentration der Färbeflotte sein. Es wurden, um dies zu prüfen, mit verschieden concentrirten Farbstofflösungen quantitative Ausfärbeversuche ausgeführt, bei welchen der Zuschlag an Natriumcarbonat, Natriumsulfid und Natriumchlorid dem Farbstoffgehalt proportional gehalten wurde. Den gewählten Farbconcentrationen von Immedialdirectblau entspricht ein Kochsalzzuschlag von 0.7 pCt., denjenigen von Immedialschwarz NN conc. ein solcher von 1.7 pCt. Verdünnte Lösungen von Immedialfarben mit den für concentrirte Lösungen berechneten Zuschlagmengen sind nicht kochbeständig. Es scheint im allgemeinen gleichgültig zu sein, ob nach erfolgter Ausfärbung die Probe zum colorimetrischen Vergleich aus der heissen Flotte, aus der erkalteten Flotte oder aus der 20 Stunden mit der Faser in Berührung gelassenen Flotte entnommen wird.

[1] einer 10-fach stärkeren Concentration.

Immedialdirectblau gegen Baumwolle.
Je 4 g Baumwolle, je 200 ccm Flotte.

g Farbstoff	g zurückgeblieben	g aufgenommen
0.28	0.21	0.07
1.12	0.82	0.30
1.40	1.04	0.36

Immedialschwarz NN conc. gegen Baumwolle.
Je 4 g Baumwolle, je 200 ccm Flotte.

g Farbstoff	g zurückgeblieben	g aufgenommen
0.060	0.030	0.030
0.30	0.142	0.158
0.60	0.267	0.333

Qualitative Versuche zeigten, dass die Hydrogele von Al_2O_3, ZrO_2, Fe_2O_3, SnO_2 in den Adsorptionsversuchen die Faser substituiren können, und zwar wird der Farbstoff im allgemeinen in der Kälte vollständiger als in der Kochhitze niedergeschlagen. Technische Lösungen und dialysirte Lösungen zeigten bei diesen Orientirungsversuchen kaum Unterschiede. Dagegen wurde bei quantitativen Ausfärbevergleichen von dialysirten mit technischen Lösungen auf Baumwolle deutlich, dass jene, da sie ja frei von Zuschlägen Lösungen eines irreversiblen Colloïds darstellen, entweder in reinem Zustande kaum färben, oder schon bei geringem Kochsalzzusatz vollkommen sedimentiren, dass also hierin diese Farbstofflösungen wiederum weitgehende Analogie mit den irreversiblen, anorganischen Colloïden aufweisen.

Göttingen und Clausthal i. H.

523. W. Dieckmann und Heinrich Kämmerer: Ueber das Verhalten der Blausäure gegen Phenylisocyanat.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. August 1905.)

Im Anschluss an die Versuche über das Verhalten von 1.3-Dicarbonylverbindungen gegen Phenylisocyanat[1]) haben wir das Verhalten der Blausäure gegen das gleiche Reagens studirt und sind dabei ganz analogen Erscheinungen wie bei jenen begegnet.

Blausäure wirkt ebenso wie Acetessigester und seine Analogen unter völligem Ausschluss von Alkali oder alkalisch wirkenden Agentien

[1]) W. Dieckmann, J. Hoppe und R. Stein, diese Berichte 37, 4627 1904].

bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Phenylisocyanat ein. Reaction unter Bildung von *C*-Carbanilid wird nicht durch Chlorwasserstoff, sofort aber durch Spuren alkalischer Agentien (z. B. Cyankalium, Soda, Natriumacetat, Pyridin[1])) eingeleitet und verläuft so energisch, dass sie sich nur durch Mässigung der Einwirkung (durch Verdünnung mit einem indifferenten Lösungsmittel oder durch gute Kühlung) in der ersten Phase bei der Bildung von Cyanformanilid (Nitril der Oxanilsäure) festhalten lässt, ohne diese Cautelen aber weiter zu einem aus 2 Mol. Phenylisocyanat und 1 Mol. Blausäure resultirendem (wahrscheinlich als $C_6H_5.NH.CO.N(C_6H_5).CO.CN$ aufzufassendem) Product führt.

Dieses Verhalten der Blausäure gegen Phenylisocyanat lässt in besonders prägnanter Weise die schon von A. Lapworth[2]) und E. Knoevenagel[3]) in anderen Fällen — bei der Anlagerung von Blausäure an die Carbonylgruppe von Ketonen und Aldehyden und an die Kohlenstoffdoppelbindung — beobachtete Erscheinung hervortreten, dass die Addition von Blausäure an organische Verbindungen durch die Gegenwart von Alkali oder organischen Basen bedingt (resp. ausserordentlich beschleunigt), durch Mineralsäure dagegen verhindert (resp. stark verzögert) wird. Es kann nach der von Lapworth[4]) für die Additionsreactionen der Blausäure gegebenen Interpretation auf Ionisirung und intermediäre Bildung von Complexionen zurückgeführt und als prägnantes Beispiel von »Uebertragungskatalyse« (nach H. Goldschmidt) aufgefasst werden.

Das nach der Formel:

$$HCN + C_6H_5.N:C:O = C_6H_5.NH.CO.CN$$

entstehende primäre Additionsproduct erweist sich als *C*-Carbanilid (Cyanformanilid, Nitril der Oxanilsäure) dadurch, dass es durch vorsichtige Verseifung mit Salzsäure in der Kälte und ebenso durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd[5]) bei Gegenwart von Alkali in Monophenyloxamid, durch Addition von Schwefelwasserstoff quantitativ in Oxanilsäurethioamid[6]) übergeführt wird.

$$C_6H_5.NH.CO.CN + H_2O = C_6H_5.NH.CO.CO.NH_2$$
$$C_6H_5.NH.CO.CN + H_2S = C_6H_5.NH.CO.CS.NH_2.$$

---

[1]) Vergl. die Bildung von Säurecyaniden aus Säurechloriden, wasserfreier Blausäure und Pyridin. (Claisen, diese Berichte 31, 1024 [1898]). Ob Chinolin die gleiche Wirkung zeigt, bleibt noch festzustellen.

[2]) Proc. chem. Soc. 19, 189 [1903]; 20, 54 [1904]; Journ. Chem. Soc. 83, 999; siehe dort auch die Interpretation der Urech'schen Methode der Blausäureaddition.

[3]) E. Knoevenagel, diese Berichte 37, 4065 [1904].

[4]) Lapworth, loc. cit.

[5]) Radziszewski, diese Berichte 18, 355 [1885].

[6]) A. Reissert, diese Berichte 37, 3717 [1904].

Cyanformanilid zeigt ähnlich, wie das kürzlich von Reissert beschriebene Cyanthioformanilid[1]) deutlich saure Eigenschaften. Seine partielle Fällbarkeit durch Kohlensäure und fast vollständige Extrahirbarkeit durch Aether aus sodaalkalischer Lösung deuten auf geringere Acidität gegenüber dem Cyanthioformanilid hin.

In seinem sonstigen Verhalten, besonders gegenüber neutralen und alkalischen Agentien, zeigt das Cyanformanilid analog anderen Säurecyaniden[2]) grosse Neigung zum Zerfall unter Abspaltung der Cyangruppe, der hier als Rückspaltung in die Componenten (Phenylisocyanat und Blausäure) aufgefasst werden kann. So bewirkt Erhitzen über den Schmelzpunkt Zerfall in Blausäure und Phenylisocyanat, Einwirkung von Wasser oder verdünnten Säuren Bildung von Blausäure und Diphenylharnstoff, neben denen bei Einwirkung von Alkali Oxanilsäure in geringer Ausbeute entsteht. Schon Kochen mit Alkohol führt langsam analoge Spaltung unter Bildung von Blausäure und Phenylcarbaminsäureester herbei. Ammoniak spaltet schon in verdünnter, kalter Lösung unter Bildung von Monophenylharnstoff, Anilin (resp. Phenylhydrazin) führen unter analogen Bedingungen zu Diphenylharnstoff (resp. Diphenylsemicarbazid). Auch gegen Natriumacetessigester verhält sich Cyanformanilid wie ein Gemisch von Blausäure und Phenylisocyanat und reagirt — ebenso wie Phenylisocyanat selbst[3]) — unter Bildung von *C*-Carbanilidoacetessigester (Acetylmalonanilidsäureester).

Wie schon oben erwähnt, lässt sich die Reaction zwischen Blausäure und Phenylisocyanat nur durch Mässigung der Einwirkung bei der Bildung des Cyanformanilids festhalten. Bringt man Blausäure und Phenylisocyanat ohne diese Cautelen im unverdünnten Zustand bei Gegenwart alkalischer Condensationsmittel zusammen, so geht die Reaction unter starker Wärmeentwickelung weiter und führt zunächst zu einem aus 2 Mol. Phenylisocyanat und 1 Mol. Blausäure resultirendem Product. Mit der nächstliegenden Annahme, dass in diesem Product ein Körper von der Formel $C_6H_5.NH.CO.N(C_6H_5).CO.CN$ vorliegt, wie er durch weitere Einwirkung von 1 Mol. Phenylisocyanat auf Cyanformanilid oder durch Addition von Blausäure an Diphenyldiisocyanat resultiren würde, steht sein Verhalten in mancher Beziehung im Einklang. So werden der beim Erhitzen auf höhere Temperatur eintretende Zerfall in Phenylisocyanat und Blausäure, die Bildung von Oxanilsäure und

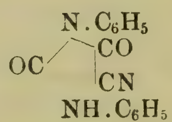
[1]) Diese Berichte 37, 3719 [1904].

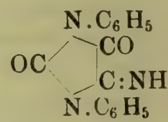
[2]) Vergl. speciell das Verhalten des Cyanameisensäureesters, Weddige, Journ. f. pr. Chem. [2] 10, 202.

[3]) Michael, diese Berichte 29, 1794 [1896].

Diphenylharnstoff neben geringen Mengen Cyanalkali bei der Einwirkung von Alkali, der glatte Uebergang in Diphenylparabansäure (Oxalyldiphenylharnstoff) unter Abspaltung von Ammoniak bei der Einwirkung von concentrirter Salzsäure, die Bildung von Diphenylharnstoff bei Einwirkung von Anilin, von Diphenylsemicarbazid bei Einwirkung von Phenylhydrazin durch diese Formel gut erklärt. Andererseits stellt die Beobachtung, dass die unter Bildung eines Thioamids zu erwartende Schwefelwasserstoffanlagerung bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff nicht eintritt, und dass schon kurzes Erwärmen mit verdünnter Essigsäure Ueberführung in Diphenylparabansäure unter Abspaltung von Ammoniak bewirkt, diese Auffassung in Frage und spricht für die Auffassung als Monoimid der Diphenylparabansäure.

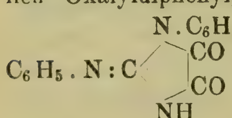
Die somit als Cyanid der Diphenylallophansäure (I) oder Monoimid der Diphenylparabansäure (II) aufzufassende Verbindung zeigt

I. 

II. 

schwach saure Eigenschaften, löst sich in verdünnter Alkalilauge und wird aus dieser Lösung schon durch Kohlensäure gefällt.

Einen merkwürdigen Verlauf scheint die Einwirkung von Natriumalkoholat zu nehmen. Nach noch nicht abgeschlossenen Versuchen tritt Umlagerung in ein Isomeres ein, das bei Einwirkung von concentrirter Salzsäure unter Abspaltung von Anilin in Monophenylparabansäure (Oxalylmonophenylharnstoff) übergeführt wird, und vermuthlich Oxalyldiphenylguanidin (Phenylimido-monophenylparabansäure)

 darstellt.

Weitere Einwirkung von Phenylisocyanat bei höherer Temperatur führt das Cyanformanilid und die aus 2 Mol. Phenylisocyanat und 1 Mol. Blausäure resultirende Verbindung in anscheinend unter einander identische Producte über, deren Untersuchung noch aussteht.

Experimentelles.

Wasserfreie Blausäure wurde mit etwas weniger als der gleichmolekularen Menge Phenylisocyanat übergossen und in gut verschlossenem Gefäss bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Ist alles Alkali sorgfältig ausgeschlossen, so bleibt das Gemisch auch bei

monatelangem Stehen flüssig[1]) und enthält keine Spur von Cyanformanilid, wie in folgender Weise nachgewiesen wurde. Das stark nach Blausäure und Phenylisocyanat riechende Reactionsgemisch wurde mit überschüssigem, absolutem Alkohol versetzt und nach Verschwinden des Phenylisocyanatgeruches mit Wasser gefällt. Das sich dabei abscheidende, bald erstarrende Oel erwies sich als Phenylcarbaminsäureäthylester, in welchem keine Spur einer cyanhaltigen Beimengung (Cyanformanilid) nachweisbar war.

In eclatantem Gegensatz zu dieser Indifferenz bewirkt der Zusatz einer Spur Alkali (Cyankalium, Soda, Natriumacetat, Pyridin) zu einem Gemisch der Componenten — auch auf ein bei Ausschluss von Alkali monatelang unverändert gebliebenes — augenblicklichen Eintritt einer Reaction, die sich nur bei Unterdrückung der mit ihr verbundenen Wärmeentwickelung (am besten durch Verdünnung des Gemisches mit Benzol) bei der Bildung des Cyanformanilids festhalten lässt.

Zur Darstellung des Cyanformanilids wurde das Gemisch von Blausäure und Phenylisocyanat mit dem mehrfachen Volumen Benzol verdünnt und mit einigen Tropfen Pyridin[2]) versetzt. Im Verlauf weniger Stunden erstarrte das Reactionsgemisch zu einem Brei farbloser Krystallblättchen, die nach längerem Stehen durch Absaugen isolirt wurden und direct fast analysenreines Cyanformanilid darstellten. Durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt, bildet das Cyanformanilid farblose, glänzende Blättchen, die nicht ganz scharf bei 120° unter Zersetzung in Blausäure und Phenylisocyanat schmelzen.

0.1646 g Sbst.: 0.3981 g CO_2, 0.0653 g H_2O. — 0.1776 g Sbst.: 0.4301 g CO_2, 0.0687 g H_2O. — 0.1248 g Sbst.: 22.0 ccm N (19°, 722 mm).

$C_8H_6ON_2$.	Ber. C	65.70,	H 4.14,	N 19.21.
	Gef. »	65.96, 66.04,	» 4.39, 4.29,	» 19.23.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig ergab M = 141 (ber. 145).

Cyanformanilid löst sich spielend leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, etwas schwerer in Benzol und Eisessig; es ist schwer löslich in Ligroïn, kaum löslich in Wasser.

Aus der Lösung in Alkohol oder Eisessig wird es durch Zusatz von Wasser fast unverändert wieder abgeschieden und kann so in schönen, federförmig gruppirten, breiten Nadeln erhalten werden. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird ähnlich wie die des Monophenyloxamids durch Zusatz von Kaliumbichromat violettroth gefärbt.

---

[1]) Gleiche Indifferenz zeigt Blausäure gegen Salzsäure- (resp. Chlorformanilid-) haltiges Phenylisocyanat. In geringer Menge aus dem Reactionsgemisch sich abscheidende Krystalle erwiesen sich als reiner Diphenylharnstoff, der einem kaum vermeidlichen Zutritt von Feuchtigkeit seine Entstehung verdankt.

[2]) Auch ein Zusatz von etwas Cyankalium, Soda etc. wirkt analog.

Bei längerer Einwirkung von Wasser oder wasserhaltigen Lösungsmitteln wird das Cyanformanilid unter Bildung von Blausäure und Diphenylharnstoff gespalten. Diese durch Wärme stark beschleunigte Spaltung verläuft immerhin so langsam, dass das Cyanformanilid aus seiner Lösung in heisser, 50-procentiger Essigsäure bei schnellem Erkalten fast unverändert wiedergewonnnen wird.

Die beim Kochen der alkoholischen Lösung eintretende analoge Spaltung unter Bildung von Blausäure und Phenylcarbaminsäureester ist erst nach etwa 12-stündigem Kochen vollständig.

Das Cyanformanilid löst sich in verdünnter Alkalilauge oder Sodalösung zunächst klar auf, wird durch Ansäuern der frisch bereiteten Lösung fast unverändert wieder abgeschieden und der sodaalkalischen Lösung durch Aether entzogen.

Aus der alkalischen Lösung scheidet sich allmählich bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Erwärmen Diphenylharnstoff ab, während in der Lösung neben Cyanalkali geringe Mengen Oxanilsäure nachweisbar sind. Alkoholisches Kali und auch Natriumalkoholat bewirken analoge Spaltung, bei der an Stelle des Diphenylharnstoffs Phenylcarbaminsäureester auftritt.

Von wässrigem Ammoniak wird das Cyanformanilid schon in der Kälte quantitativ in Monophenylharnstoff übergeführt, der sich aus der zunächst entstehenden Lösung nach wenigen Minuten als farbloser Niederschlag abscheidet und durch Schmelzpunkt (147°), Mischprobe und Stickstoffbestimmung identificirt wurde.

0.0750 g Sbst.: 14 ccm N (15°, 717 mm).

$C_7H_8ON_2$. Ber. N 20.62. Gef. N 20.71.

Analog führt Anilin allmählich schon bei Einwirkung in kalter alkoholischer Lösung, schnell beim Erwärmen in Diphenylharnstoff, ebenso Phenylhydrazin in Diphenylsemicarbazid[1]) (Schmp. 176°), über.

0.2434 g Sbst.: 42 ccm N (21°, 721 mm).

$C_{13}H_{13}ON_3$. Ber. N 18.05. Gef. N 18.61.

Einwirkung von Cyanformanilid auf Natriumacetessigester liefert in guter Ausbeute das *C*-Carbanilid des Acetessigesters (Acetylmalonanilidsäureester)[2]), das sich nach kurzer Zeit in Form des Natriumsalzes abscheidet, wenn eine alkoholische Lösung von Natriumacetessigester (2 Mol.) mit Cyanformanilid (1 Mol.)

---

[1]) Den Schmelzpunkt des Diphenylsemicarbazids fanden wir in Uebereinstimmung mit den Angaben von M. Busch (Journ. für prakt. Chem. [2], 67, 263 Anm. und diese Berichte 36, 1369 [1903]) bei 176° gegenüber den früheren Angaben 170° resp. 173°. (Beilstein IV, 674.)

[2]) A. Michael, diese Berichte 29, 1794 [1896].

versetzt wird. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde es in glänzenden Krystallen vom Schmp. 57° erhalten.

0.1468 g Sbst.: 7.6 ccm N (16°, 721 mm).

$C_{13}H_{15}O_4N$. Ber. N 5.62. Gef. N 5.72.

Glatte Ueberführung des Cyanformanilids in Monophenyloxamid gelingt durch Einwirkung von überschüssiger Eisessig-Salzsäure auf eine mit Eis gekühlte Eisessiglösung des Cyanformanilids, während bei gewöhnlicher Temperatur neben Phenyloxamid Diphenylharnstoff gebildet wird. Auch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Alkali nach Radziszewski[1]) führt Cyanformanilid ziemlich glatt in Phenyloxamid über, das sich aus der sodaalkalischen Lösung des Cyanformanilids bei Zusatz von 3-procentiger Wasserstoffsuperoxydlösung in geringem Ueberschuss unter Selbsterwärmung des Reactionsgemisches auf etwa 40° als schwach gelblicher Niederschlag abscheidet und durch Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol in farblosen Krystallen vom Schmp. 224° erhalten wird.

0.1048 g Sbst.: 16 ccm N (16°, 719 mm).

$C_8H_8O_2N_2$. Ber. N 17.10. Gef. N 17.03.

Addition von Schwefelwasserstoff an Cyanformanilid unter Bildung von Oxanilsäurethioamid vollzieht sich in quantitativer Ausbeute beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die alkoholische Lösung des Cyanformanilids. Dabei scheiden sich aus der sich zunächst gelb färbenden Lösung allmählich im Verlauf mehrerer Stunden dicke, strohgelbe Stäbchen ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt (176°) und alle Eigenschaften — besonders auch die Verseifbarkeit zu Oxanilsäure — des kürzlich von A. Reissert[2]) auf anderem Wege erhaltenen Oxanilsäurethioamids zeigen.

0.1677 g Sbst.: 0.2187 g $BaSO_4$.

$C_8H_8ON_2S$. Ber. S 17.79. Gef. S 17.92.

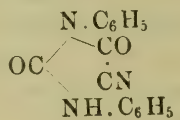
Einwirkung von Phenylisocyanat auf Blausäure in unverdünntem Zustande bei Gegenwart von Alkali.

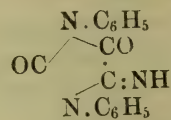
Wird wasserfreie Blausäure bei Gegenwart von etwas Alkali mit Phenylisocyanat versetzt, oder wird einem alkalifreien, an sich unverändert bleibenden Gemisch von Blausäure und Phenylisocyanat (in molekularen Mengen) eine Spur Alkali (Cyankalium, Soda, Natrium-

[1]) Diese Berichte 18, 355 [1885].

[2]) A. Reissert, diese Berichte 37, 3717 [1904].

acetat, Pyridin) zugegeben, so tritt fast momentan Reaction[1]) ein, die im Verlauf weniger Minuten unter starker Wärmeentwickelung und heftigem Aufkochen zu einer schwach bräunlich gefärbten, in der Wärme dickflüssigen, beim Erkalten glasig erstarrenden Masse führt. Aus dem beim Anreiben mit Alkohol oder Aether krystallinisch werdenden Reactionsproduct werden durch Umkrystallisiren aus Alkohol schöne, fast farblose Nadeln eines Körpers vom Schmp. 137° in guter Ausbeute (etwa 70—80 pCt. des angewandten Phenylisocyanats) erhalten, der die Zusammensetzung $C_{15}H_{11}O_2N_3$ (= $2 C_7H_5ON + HCN$) zeigt und als Cyanid der Diphenylallophansäure (I) resp. Monoimid der Diphenylparabansäure (II) (vergl. theoret. Theil) anzusprechen ist[2]).

I. 

II. 

0.2434 g Sbst.: 35.2 ccm N (20°, 715 mm). — 0.1546 g Sbst.: 21.9 ccm N (13°, 715.5 mm). — 0.1382 g Sbst.: 0.3427 g CO_2, 0.0597 g H_2O.

$C_{15}H_{11}O_2N_3$. Ber. C 67.87, H 4.18, N 15.87.
Gef. » 67.62, » 4.80, » 15,86, 15.79.

Der Körper ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Eisessig. Er löst sich in etwa der 15-fachen Menge siedenden Alkohols und krystallisirt beim Erkalten auch nach mehrstündigem Kochen der Lösung unverändert aus. Auch von Wasser wird er selbst beim Kochen kaum angegriffen.

---

[1]) Schon die beim Stehen der wasserfreien Blausäure über gewöhnlichem gekörntem Chlorcalcium aufgenommenen, geringen Mengen Alkali genügen zur Einleitung der Reaction, die nur bei Gegenwart minimaler Spuren Alkali unter langsamem Verlauf ohne merkliche Temperaturerhöhung vorwiegend zu Cyanformanilid führt, deren Energie aber mit Erhöhung des Alkalizusatzes ausserordentlich wächst, sodass auf etwa 1 g Phenylisocyanat schon ein Körnchen Cyankalium genügt, um heftige Reaction einzuleiten. Die Reactionsfähigkeit solcher alkalihaltiger Blausäure lässt sich, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, durch Anwendung von Chlorwasserstoff- (resp. Chlorformanilid-) haltigem Phenylisocyanat aufheben.

[2]) Auch aus Cyanformanilid konnte der gleiche Körper in bisher sehr schlechter Ausbeute durch Erhitzen für sich oder mit Phenylisocyanat in Gegenwart von etwas Alkali erhalten werden, wobei die Reaction — ebenso wie bei Zusatz von zu reichlichen Mengen Alkali bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf Blausäure — leicht weiter geht unter Bildung eines noch nicht näher untersuchten Productes.

Von verdünnter Alkalilauge, nicht aber von Alkalicarbonatlösung wird er gelöst [1]) und aus dieser Lösung nach kurzem Stehen durch Säuren (schon durch Kohlensäure) unverändert gefällt. Die anfangs klare Lösung in Alkali scheidet bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen Diphenylharnstoff ab unter gleichzeitiger Bildung von Oxanilsäure und geringen Mengen Cyanalkali. Spaltung in gleicher Richtung (unter Bildung von Oxanilsäure und Phenylcarbaminsäureester) tritt auch bei Einwirkung von alkoholischem Kali [2]) schon in der Kälte ein.

Bei der Einwirkung von Ammoniak, Anilin oder Phenylhydrazin treten neben noch nicht näher studirten Producten die auch bei Einwirkung dieser Agentien auf Cyanformanilid entstehenden Reactionsproducte: Monophenylharnstoff, Diphenylharnstoff resp. Diphenylsemicarbazid [3]) (Schmp. 176°) auf, deren Bildung auf einen wenigstens partiellen Zerfall unter Abspaltung von Phenylisocyanat zurückzuführen ist.

Durch Einwirkung von Säuren wird der Körper $C_{15}H_{11}O_2N_3$ ausserordentlich leicht und glatt in Diphenylparabansäure (Oxalyldiphenylharnstoff) übergeführt.

Beim Uebergiessen mit der etwa 10-fachen Menge concentrirter Salzsäure entsteht im ersten Moment eine fast klare, gelbliche Lösung, die unter sogleich beginnender Abscheidung in kurzer Zeit zu einem Brei von Krystallen erstarrt. Nach zwölfstündigem Stehen durch Verdünnen mit Wasser und Absaugen isolirt, erwiesen sich diese Krystalle als reine Diphenylparabansäure, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 204° unzersetzt schmolz. Das salzsaure Filtrat hinterliess beim Eindampfen nur Salmiak, neben dem keine Spur von Anilin oder Oxalsäure nachweisbar war.

Die Ueberführung in Diphenylparabansäure unter Abspaltung von Ammoniak wird schon durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder durch kurzes Kochen mit etwa 50-procentiger Essigsäure erzielt.

Die so erhaltene Diphenylparabansäure ist ebenso wie ein nach Stojentin [4]) aus Diphenylharnstoff und Aethoxalylchlorid dargestelltes Vergleichspräparat im Gegensatz zu der in der Literatur mehrfach

---

[1]) Bei einem Versuch, den Körper in alkoholischer Lösung mit Alkali zu titriren, wurde etwas mehr als die berechnete Menge (1 Mol.) Alkali verbraucht, was vermuthlich auf Spaltung des Moleküls zurückzuführen ist.

[2]) Ueber die in anderer Richtung verlaufende Einwirkung von Natriumalkoholat (vergl. theoret. Theil) soll später berichtet werden.

[3]) Diphenylsemicarbazid entsteht auch beim Erwärmen von Diphenyldiisocyanat mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung.

[4]) Stojentin, Journ. für prakt. Chem. [2], 32, 21.

wiederkehrenden Angabe[1]) in Alkohol und Aether nicht leicht, sondern ziemlich schwer löslich und bedarf selbst an siedendem Alkohol fast 30 Theile zur Lösung. Von alkoholischem Kali wird sie schon in der Kälte ziemlich glatt in symm. Diphenylharnstoff und Oxalsäure gespalten.

0.1385 g Sbst.: 0.3432 g CO_2, 0.0493 g H_2O.

$C_{15}H_{10}O_3N_2$. Ber. C 67.64, H 3.79.

Gef. » 67.58, » 3.95.

---

524. W. Dieckmann und Ludwig Platz: Ueber eine neue Bildungsweise von Osotetrazonen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. August 1905.)

Gelegentlich des Studiums des Chlormalonaldehyds, über das später berichtet werden soll, haben wir durch Einwirkung von Diazobenzol auf diesen Körper nach normaler Reaction:

$$OHC.CCl:CH.OH + C_6H_5.N_2OH = OHC.CCl:N.NH.C_6H_5 + H.COOH$$

α-Chlorglyoxal-phenylhydrazon erhalten, das durch Einwirkung von Phenylhydrazin glatt in Chlorglyoxal-osazon[2]), $C_6H_5.NH.N.CH.CCl:N.NH.C_6H_5$, übergeführt wird.

Das so erhaltene Chlorglyoxalosazon spaltet bei Einwirkung von Alkali ein Molekül Chlorwasserstoff ab und geht in ziemlich glatter Reaction in Glyoxal-osotetrazon[3]) über:

$$\begin{array}{l} HC:N.NH.C_6H_5 \\ ClC:N.NH.C_6H_5 \end{array} = HCl + \begin{array}{l} HC:N.N.C_6H_5 \\ HC:N.N.C_6H_5 \end{array}.$$

---

[1]) A. W. Hofmann, diese Berichte 2, 688 [1869]; Stojentin, loc. cit.; Abenius, Journ. für prakt Chem. [2], 41, 81; Beilstein, Handbuch II, 411.

[2]) Als Chlorglyoxalosazon hat Causse (Bull. soc. chim. [3] 17, 549) eine wenig charakterisirte Verbindung beschrieben, die er durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chloralhydrat in phosphorsaurer Lösung erhielt. In dieser Verbindung, die im Gegensatz zu dem von uns erhaltenen Chlorglyoxalosazon nach den Angaben von Causse bei Einwirkung von Alkali das Chlor leicht gegen Hydroxyl austauscht, liegt möglicher Weise ein Stereoisomeres unseres Chlorglyoxalosazons vor (vergl. über die Causse'sche Verbindung H. Brunner und K. Eiermann, diese Berichte 31, 1415 [1898]).

[3]) v. Pechmann, diese Berichte 21, 2156 [1888]; 30, 2461 [1897]; Ann. d. Chem. 262, 291.

Das aus α-Chloracetylaceton auf analogem Wege durch successive Einwirkung von Diazobenzol und Phenylhydrazin darstellbare, nächsthöhere Homologe des Chlorglyoxalosazons, α-Chlor-β-methylglyoxalosazon, zeigt völlig gleiches Verhalten und liefert bei Einwirkung von Alkali unter Abspaltung von Salzsäure in ähnlich glatter Reaction Methylglyoxalosotetrazon [1]).

$$\begin{matrix} H_3C.C:N.NH.C_6H_5 \\ ClC:N.NH.C_6H_5 \end{matrix} = HCl + \begin{matrix} H_3C.C:N.N.C_6H_5 \\ HC:N.N.C_6H_5 \end{matrix}.$$

Es scheint sich demnach um eine allgemeine Reaction der Homologen des Chlorglyoxalosazons zu handeln, deren Verlauf vielleicht folgendermaassen zu deuten ist: Durch Einwirkung von Alkali wird 1 Mol. Salzsäure entzogen unter Austritt des Chlors mit dem Wasserstoff des an das gleiche Kohlenstoffatom gebundenen Phenylhydrazinrestes und Bildung eines unbeständigen Zwischenproductes mit Kohlenstoff-Stickstoff-Dreiring, der dann durch Addition des am benachbarten Kohlenstoffatom stehenden Phenylhydrazinrestes zum stabilen Osotetrazonring erweitert wird, im Sinne der Formeln:

$$\begin{matrix} R.C:N.NH.C_6H_5 \\ ClC:N.NH.C_6H_5 \end{matrix} \rightarrow \left(\begin{matrix} R.C:N.NH.C_6H_5 \\ C:N.N.C_6H_5 \end{matrix} \right) \longrightarrow \begin{matrix} R.C:N.N.C_6H_5 \\ HC:N.N.C_6H_5 \end{matrix}.$$

Mit der Annahme eines solchen nicht isolirbaren Zwischenproductes steht auch die Bildung von Phenylisocyanid bei Einwirkung von Alkali auf das α-Chlorglyoxal-α-phenylhydrazon und sein Homologes im Einklang [2]).

Experimentelles.

α-Chlorglyoxal-phenylhydrazon [3]), $OHC.CCl:N.NH.C_6H_5$, scheidet sich aus einer mit überschüssigem Natriumacetat versetzten, mit Eis gekühlten, wässrigen Lösung von Chlormalonaldehyd (1 Mol.) auf Zusatz einer Lösung von Diazobenzolchlorid (1 Mol.) im Verlauf einiger Stunden in fast quantitativer Ausbeute aus und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol in Form langer, gelber Nadeln vom Schmp. 141° rein erhalten.

0.1311 g Sbst.: 18.2 ccm N (14°, 727 mm). — 0.1498 g Sbst.: 0.1179 g AgCl.

---

[1]) v. Pechmann, diese Berichte 21, 2756 [1888].

[2]) Vergl. auch die Bildung von Phenylisocyanid bei der Einwirkung von Chloroform auf Phenylhydrazin, H. Brunner und K. Eiermann, diese Berichte 31, 1406 [1898].

[3]) Der gleiche Körper wurde auch aus Mucooxychlorsäure durch Einwirkung von Diazobenzol in essigsaurer Lösung erhalten.

$C_8H_7ON_2Cl$. Ber. N 15.37, Cl 19.42.
Gef. » 15.56, » 19.45.

α-Chlorglyoxalphenylhydrazon ist fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Chloroform, wird aber in der Wärme von diesen Lösungsmitteln reichlich gelöst. Von Aceton wird es schon in der Kälte leicht gelöst und auch von Ligroïn, das in der Kälte sehr wenig löst, in der Wärme reichlich aufgenommen. In viel concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, die auf Zusatz von etwas Eisenchlorid über weinroth in schmutzig-grün, auf Zusatz von Kaliumbichromat in blauviolett übergeht. Von Alkali wird es unter Dunkelfärbung und Auftreten von Isonitrilgeruch heftig angegriffen.

Chlorglyoxal-osazon, $C_6H_5.NH.N:CH.CCl:N.NH.C_6H_5$, entsteht in annähernd quantitativer Ausbeute bei Einwirkung von Phenylhydrazin (1 Mol.) auf α-Chlorglyoxalphenylhydrazon (1 Mol.) in alkoholischer Lösung (mit oder ohne Zusatz von Essigsäure) schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es in hellgelben Krystallblättchen vom Schmp. 142.5° erhalten.

0.1279 g Sbst.: 24.3 ccm N (20°, 715 mm). — 0.1318 g Sbst. erfordern nach dem Glühen mit Salpeter-Soda-Gemisch bei der Titration 4.8 ccm $^1/_{10}$ *n.* Silbernitrat (ber. 4.84).

$C_{14}H_{13}N_4Cl$. Ber. N 20.60, Cl 13.00.
Gef. » 20.41, » 12.81.

Das Chlorglyoxalosazon ist etwas schwerer löslich als α-Chlorglyoxalphenylhydrazon bei im übrigen ähnlichen Löslickeitsverhältnissen. Die gelbe Färbung der Lösung in concentrirter Schwefelsäure geht auf Zusatz von Kaliumbichromat über Grün (Mischfarbe) in Blau über. Beim Uebergiessen mit alkoholischem Kali wird das Osazon in das tief dunkelviolette Glyoxalosotetrazon übergeführt.

Zur Darstellung des Glyoxalosotetrazons wird das Chlorglyoxalosazon (1 Mol.) mit etwa der 10-fachen Menge Alkohol angerieben und mit einer verdünnten alkoholischen Kalilauge (1 Mol.) versetzt. Aus der zunächst entstehenden dunklen Lösung scheiden sich nach wenigen Augenblicken dunkelviolette Blättchen in reichlicher Menge ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp. 152° und alle Eigenschaften des Glyoxalosotetrazons[1]) zeigen. Ausbeute ca. 70 pCt. der Theorie[2]).

---

[1]) v. Pechmann, diese Berichte 21, 2156 [1888]; 30, 2461 [1897]; Ann. d. Chem. 262, 291.

[2]) Die Ausbeute wird durch Anwendung überschüssigen Alkalis oder zu concentrirter Lösungen wesentlich herabgedrückt. Auch fertig gebildetes Glyoxalosotetrazon wird in alkoholischer Suspension durch Alkali schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich zerstört.

0.1408 g Sbst.: 30 ccm N (14.5°, 718.5 mm).

$C_{14}H_{12}N_4$. Ber. N 23.72. Gef. N 23.73.

Zu seiner Identificirung wurde es nach v. Pechmann durch Erwärmen mit Phenylhydrazin zu Glyoxalosazon (Schmp. 178—179°) reducirt, wozu schon längeres Erwärmen auf dem Wasserbade genügt.

α-Chlor-β-methylglyoxal-α-phenylhydrazon, $CH_3.CO.CCl:N.NH.C_6H_5$, scheidet sich bei Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf eine mit überschüssigem Kaliumacetat versetzte, gut gekühlte, wässrig-alkoholische Lösung von α-Chloracetylaceton[1]) im Verlauf mehrerer Stunden als hellgelber Niederschlag (in annähernd quantitativer Ausbeute) ab. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es in gelben Nadeln vom Schmp. 136.5° erhalten.

0.1411 g Sbst. (nach dem Glühen mit Salpeter-Soda-Gemisch mit Silbernitrat titrirt) gebraucht 7.2 ccm $^1/_{10}$-n. Silberlösung (ber. 7.18 ccm). — 0.2217 g Sbst.: 29 ccm N (16°, 713.5 mm).

$C_9H_9ON_2Cl$. Ber. Cl 18.06, N 14.24.
Gef. » 18.11, » 14.29.

Kaum löslich in Wasser. In Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig wenig löslich bei gewöhnlicher Temperatur, ziemlich leicht in der Wärme. Krystallisirt besonders schön (in langen, prismatischen Nadeln) aus Aceton, das schon in der Kälte ziemlich leicht löst. Wird von Alkali lebhaft angegriffen, wobei deutlicher Isonitrilgeruch auftritt.

α-Chlor-β-methylglyoxal-osazon, $C_6H_5.NH.N:C(CH_3).CCl:N.NH.C_6H_5$, entsteht bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf die kalt gesättigte Lösung des α-Chlor-β-methylglyoxal-α-phenylhydrazons als bräunlich gefärbter, krystallinischer Niederschlag, dessen nach einigen Stunden beginnende Abscheidung nach etwa 12 Stunden beendet ist. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig wird es in citronengelben Blättchen erhalten, die bei 182.5° unter lebhafter Zersetzung schmelzen. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether (auch in der Wärme), leichter in Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in heissem Eisessig und Aceton.

0.2318 g Sbst. (nach dem Glühen mit Salpeter Soda-Gemisch mit Silbernitrat titrirt): gebraucht 8 ccm $^1/_{10}$-n. Silberlösung (ber. 8.15).

0.1417 g Sbst.: 25.2 ccm N (17°, 723 mm).

$C_{15}H_{15}N_4Cl$. Ber. Cl 12.36, N 19.58.
Gef. » 12.14, » 19.62.

Die gelbe Farbe der Lösung in concentrirter Schwefelsäure geht bei Zusatz von Bichromat in blauviolett über.

[1]) Dargestellt aus Acetylaceton und Sulfurylchlorid.

Die Ueberführung in Methylglyoxal-osotetrazon,

$$\begin{array}{l} CH_3.\dot{C}:N.\dot{N}.C_6H_5 \\ HC:N.N.C_6H_5 \end{array},$$

durch alkoholisches Kali gelingt ziemlich glatt unter den bei der Darstellung von Glyoxalosotetrazon aus Chlorglyoxalosazon angegebenen Bedingungen. Das so in glänzenden, violett bis rothbraun gefärbten Nadeln erhaltene Methylglyoxalosotetrazon zeigt die von v. Pechmann[1]) angegebenen Eigenschaften. Es schmilzt bei 106—107°, zersetzt sich bei etwa 124° und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rein blauer Farbe, die nach einigem Stehen in rothbraun übergeht.

0.1083 g Sbst.: 22.0 ccm N (17°, 723 mm).

$C_{15}H_{14}N_4$. Ber. N 22.44. Gef. N 22.40.

Zur weiteren Identificirung wurde es durch Einwirkung von Phenylhydrazin zu dem in gelben Nadeln vom Schmp. 147—148° krystallisirenden Methylglyoxalosazon[2]) reducirt.

Hrn. Dr. V. Hottenroth danken wir bestens für die uns bei diesen Versuchen geleistete, eifrige Unterstützung.

---

525. C. Harries: Ueber Versuche zur Spaltung des Caseïns vermittelst Ozon.

[Kurze Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 12. August 1905.)

v. Gorup-Besanez[3]) hat bereits ozonisirte Luft auf in Lösung gebrachte Eiweissstoffe und speciell Caseïn einwirken lassen. Obgleich er eine Veränderung der untersuchten Stoffe durch das Ozon feststellen konnte, gelang es ihm nicht, zu charakteristischen Spaltproducten zu gelangen. Wirkliche Resultate im Abbau des Caseïns sind bislang nur bei der Behandlung desselben mit kochender, concentrirter Salzsäure erzielt worden. Hier ist es Emil Fischer[4]) gelungen, die

[1]) v. Pechmann, diese Berichte 21, 2756 [1888].

[2]) Den gleichen Schmelzpunkt giebt Pinkus (diese Berichte 31, 35 [1898]) gegenüber dem früher von v. Pechmann (diese Berichte 21, 2755 [1888]) gefundenen (145°) an.

[3]) Ann. d. Chem. 110, 96.

[4]) Zeitschr. für physiol. Chem. 33, 151 [1901]; 39, 155 [1903]; 42, 540 [1904]; vergl. Skraup, dgl. 42, 244 [1904]; Abderhalden, Chem. Centralblatt 1905, I, 891.

bei der Auftheilung des Caseïns durch Salzsäure erhaltenen Amidosäuren durch fractionirte Destillation ihrer Ester zu trennen. Immerhin liess sich aus den Resultaten dieser Abhandlungen entnehmen, dass sich bisher ein nicht unerheblicher Spaltungsantheil des Caseïns der Untersuchung entzogen hat. Es schien daher bei dem jetzigen Stande der Ozonmethode nicht ausgeschlossen, dass die Spaltung des Caseïns durch Ozon mit Erfolg wieder aufzunehmen sei. Hierzu wurde wie folgt verfahren.

Das Caseïn wird in der gerade nothwendigen Menge $^1/_{10}$-*n.* Natronlauge gelöst und so lange der Einwirkung des Ozons ausgesetzt, bis verdünnte Salzsäure keinen Niederschlag von unverändertem Caseïn mehr hervorruft. Die so erhaltene, farblose, schwach saure Lösung enthält im Gegensatz zu den bisher von mir bei der Ozonisation gemachten Erfahrungen kein Wasserstoffsuperoxyd und reducirt nur schwach Fehling'sche Lösung. Indessen sind salpetrige Säure und Salpetersäure darin nachzuweisen. Nach einigem Stehen zeigt die ozonisirte Lösung einen charakteristischen Geruch nach geschmolzenem Zucker. Daraufhin wurde zunächst versucht, die zuckerartige Substanz vermittelst Phenylhydrazin zu isoliren. Zu dem Ende wurde die Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat auf dem Wasserbade während $1^1/_2$ Stunden erwärmt. Hierbei schied sich nach Zusatz von Normal-Salzsäure ein gelbes, flockiges Osazon in einer Ausbeute von 1 g aus 3 g ozonisirtem Caseïn ab. Dieses Osazon enthält fast den gesammten Phosphor des Caseïns und besitzt saure Eigenschaften, es reducirt Fehling'sche Lösung wie dasjenige des Milchzuckers, ist aber schwer löslich in Wasser. Bei oft wiederholten Darstellungen zeigte es sich, dass die Analysenresultate dieser Verbindung wenigstens in Bezug auf den Stickstoffgehalt nicht in Uebereinstimmung zu bringen waren. Infolgedessen wurde die ozonisirte Lösung mit Bleiacetat versetzt, wobei ein weisser Niederschlag eines Bleisalzes entstand. Aus dem Bleiniederschlage lässt sich durch geeignete Behandlung mit Schwefelwasserstoff ein schöner, weisser, in Wasser leicht löslicher Körper gewinnen, der sich bei ungefähr 135° unter Aufschäumen zersetzt; von den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln wird er nicht aufgenommen. Die Ausbeute berechnet sich auf mindestens 30 pCt. vom angewandten Caseïn. Der Körper enthält fast 2 pCt. Phosphor und über 40 pCt. Sauerstoff, während der Stickstoffgehalt ca. 5—7 pCt. beträgt. Die Lösung der Substanz reagirt sauer, giebt keine Biuretreaction und mit Phosphorwolframsäure keine Fällung. Erwärmt man die genau neutralisirte, wässrige Lösung des Körpers mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat gelinde während $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade, so

kann man aus ihr durch Zusatz von Normal-Salzsäure dasselbe gelbe Osazon abscheiden, welches man auch direct aus der ozonisirten Flüssigkeit erhält; es zersetzt sich bei ca. 200°. Die Erörterung der Constitution dieses Phosphorkörpers möchte ich mir für später vorbehalten. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass derselbe einen zuckerartigen Körper als Bestandtheil enthält. Aus der Mutterlauge des mit Bleiacetat gefällten Bleisalzes kann man nach dem Entbleien mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen im Vacuum ein gelatinöses, in Wasser leicht lösliches Product erhalten, welches sowohl noch die Biuretprobe, wie mit Phosphorwolframsäure den weissen Niederschlag liefert und den Bestandtheil darzustellen scheint, aus dem bei der Spaltung durch Salzsäure die Amidosäuren entstehen. Die weitere Untersuchungsweise ergiebt sich aus dem Gesagten von selbst.

Zu den Untersuchungen benutzte ich Caseïn »Kahlbaum-Hammarsten«. Dasselbe enthielt durchgängig 0.85 pCt. Phosphor.

Hrn. Dr. Langheld danke ich für seine werthvolle Unterstützung bei dieser Untersuchung freundlichst.

---

526. V. Kohlschütter und K. Vogdt: Ueber feste Lösungen indifferenter Gase in Uranoxyden. II.

(Eingegangen am 11. August 1905.)

Vor einiger Zeit haben wir unter obigem Titel ein merkwürdiges Präparat beschrieben[1]), das beim gelinden Erhitzen des uransauren Hydroxylamins erhalten wird. Es hatte unser Interesse erregt durch sein äusserlich dem der Helium führenden Uranerze ähnliches Verhalten, wie es besonders in der Eigenthümlichkeit, mit Säuren unter Entwickelung von Stickstoff und Stickoxydul in Lösung zu gehen, hervortrat. Bei der genaueren Untersuchung war die Vergleichbarkeit mit dem Uraninit u. ä. in mehreren wichtigen Punkten noch deutlicher zum Vorschein gekommen, und wir fanden Bildung, Zusammensetzung und Verhalten unserer Präparate am besten in Uebereinstimmung mit der Vorstellung, dass in ihnen feste Lösungen von Stickstoff und Stickoxydul in Uransäure vorliegen. Dies Ergebniss fassten wir in die beiden Sätze zusammen:

»Die Erhitzung des uransauren Hydroxylamins auf 125° hat eine langsame intramolekulare Zersetzung des Hydroxylamins unter Bildung von N_2, N_2O, NH_3 und H_2O bewirkt.

[1]) Diese Berichte 38, 1419 [1905].

Von den Zersetzungsproducten ist ausser Wasser Ammoniak bis auf geringe Mengen entwichen; N_2 aber und N_2O sind so gut wie quantitativ in der gleichzeitig vorhandenen Uransäure gelöst geblieben.«

Gegen eine solche Auffassung wendet sich im vorletzten Heft dieser »Berichte« Hr. Friedheim[1]), indem er an der Hand unserer eigenen Beobachtungsdaten zu zeigen versucht, dass »structurchemische Betrachtungen, welche mit unseren Valenzbegriffen und sonstigen Anschauungen vollständig im Einklang stehen, die vorliegende Frage mindestens in gleichbefriedigender Weise zu erklären vermögen«. Hr. Friedheim geht von der Thatsache aus, dass das uransaure Hydroxylamin eine Säure ist, $[UO_4H_2(NH_2O)_2]H_2$; er nimmt an, dass aus ihr beim gelinden Erhitzen ein Anhydrid entsteht, indem zwischen den Hydroxylaminmolekülen Wasser austritt; das Hydroxylaminanhydrid ist für sich nicht existenzfähig, bei der Abspaltung durch Säure, Wasser etc. zerfällt es, und seine Spaltungen sind die Reactionen unseres Erhitzungsproductes.

Wir können auf die Ausführungen des Hrn. Friedheim um so leichter eingehen, als wir uns selbst lange in ihren Gedankengängen bewegt haben und auch bei manchem Zweifel, der sich im Verlauf der Untersuchung einstellte, wiederholt zu ihnen zurückgekehrt sind.

Die Darstellung eines Anhydrisirungsproductes, an dem man aber zum Theil andere Eigenschaften erwartete, als sie Hr. Friedheim seinem Anhydrid beilegt, wurde gerade bezweckt, als man zuerst uransaures Hydroxylamin gelinde erhitzte. Auch durch wasserentziehende Mittel, Natriumäthylat, wasserfreies Glycerin u. a., wurde eine Einwirkung auf das Salz in dieser Richtung versucht, die jedoch zu keinem Ziele führte.

Wenn wir somit von vornherein die Deutung des Hrn. Friedheim für verständlich und vielleicht sogar naheliegend erklären, so können wir uns doch auch durch die elegante und einfache Art, mit der er die Schwierigkeiten aus dem Wege räumen will, nicht bewegen lassen, seine Erklärung uns zu eigen zu machen. Die wesentlichen Thatsachen, die uns schliesslich veranlasst haben, die Annahme einer Verbindung aufzugeben, haben wir in unserer ersten Mittheilung niedergelegt. Im Folgenden werden wir daher nur die Einwendungen des Hrn. Friedheim zu besprechen haben.

Die Erörterung wird am besten angeschlossen an die beiden Hauptpunkte, über die unsere und Hrn. Friedheim's Meinungen aus einander gehen. Sie betreffen die beiden Fragen:

[1]) Diese Berichte 38, 2352 [1905].

1. Wie zersetzt sich das uransaure Hydroxylamin beim gelinden Erhitzen?

2. Wie erklärt sich das Verhalten des Erhitzungsproductes?

I. Das uransaure Hydroxylamin, $UO_4H_2.(NH_3O)_2 + H_2O$, erleidet beim Erhitzen auf Temperaturen zwischen 100° und 130° einen auffallend constanten Gewichtsverlust (im Durchschnitt 17.9 pCt.). Neue Versuche zeigten, dass auch beim Erhitzen im Vacuum die Abnahme sich auf denselben Werth einstellt. Wie zersetzt sich dabei das Salz? mit anderen Worten: Wodurch kommt dieser Verlust zu Stande?

Die bemerkenswerthe Constanz der Abnahme legt entschieden den Gedanken nahe, dass sie durch eine glatt und vollständig verlaufende Reaction verursacht wird. Wir nehmen daher entsprechend unserem oben citirten Satz an, dass eine Selbstzersetzung des Hydroxylamins nach den Gleichungen

$$\text{I. } 4\,NH_3O = N_2O + 2\,NH_3 + 3\,H_2O$$
$$\text{II. } 3\,NH_3O = N_2 + NH_3 + 3\,H_2O$$

stattgefunden hat, dass von den Zersetzungsproducten H_2O und die Hauptmenge NH_3 entwichen, N_2 und N_2O aber beim Präparat geblieben sind.

Mit dieser Annahme steht nicht nur der thatsächlich beobachtete Gewichtsverlust in Uebereinstimmung, sondern auch die in dem Präparat selbst noch vorgefundene Menge Stickstoff hat den danach berechneten Werth.

Hr. Friedheim errechnet aus der gleichen Gewichtsabnahme ein Product, das 3 Moleküle Uransäure auf 1 Mol. seines Hydroxylaminanhydrids enthält; das Letztere bildet sich also mit einer Ausbeute von 33 pCt. In einem solchen Präparat sollten aber nur 2.4 pCt. Stickstoff vorhanden sein, während in Wirklichkeit im Durchschnitt 4.9 pCt. gefunden wurden.

Wenn man jedoch selbst über diese mangelnde Uebereinstimmung zwischen dem bei der Bildung beobachteten Gewichtsverlust und der Zusammensetzung des Präparates hinweggehen will, so entsteht doch die Frage: Was ist aus den zwei Dritteln des ursprünglich vorhandenen Hydroxylamins geworden, die neben dem einen als Anhydrid gewonnenen Drittel verschwunden sind?

Es giebt zwei Möglichkeiten: entweder das Hydroxylamin hat sich zersetzt oder es ist als solches entwichen.

Um hierüber Aufschluss zu gewinnen, haben wir die langsame Zersetzung des uransauren Hydroxylamins im Vacuum vorgenommen. Wenn Hydroxylamin sich zersetzt, müssen unter allen Umständen gasförmige Zersetzungsproducte auftreten.

In der von uns benutzten Anordnung war ein Rohr mit Phosphorpentoxyd und ein Manometer vorhanden; die Kugel mit der Substanz wurde in einem Luftbade erhitzt; es wurde langsam angeheizt und die Reaction schliesslich bei 110—115° zu Ende geführt. Der Rauminhalt des ganzen Systems wurde vor jedem Versuch durch Einlassen von Luft aus einer Bürette in den vollständig evacuirten Apparat bestimmt. Danach war es möglich, aus dem nach dem Abkühlen am Manometer abgelesenen Druck die Menge entwichenen Gases zu berechnen. Das Kugelrohr mit der Substanz konnte leicht herausgenommen und zur Verfolgung der Gewichtsabnahme gewogen werden. Dann wurde wieder evacuirt und der Versuch fortgesetzt.

I. 0.4314 g uransaures Hydroxylamin auf 110—115° erhitzt.
Gewichtsconstanz bei Verlust von 17.78 pCt. Rauminhalt 62.3 ccm.
Druck am Manometer (in Summa vor den einzelnen Wägungen) 20 mm.
Danach als Gas entwichen:

1.7 ccm entsprechend ca. 0.0017 g Sbst. = 0.4 pCt.

Im Erhitzungsproduct mit Schwefelsäure entwickelt: 4.86 pCt. N.

II. 0.4392 g Salz bei 105—110°. Constante Abnahme um 17.98 pCt.
Rauminhalt 43.0 ccm. — Druck in Summa 17 mm = 0.9 ccm entspr. ca. 0.0009 g Sbst. = 0.2 pCt.
Im Erhitzungsproduct 4.75 pCt. N mit Säure entwickelt.

Aus diesen Versuchen geht mit voller Sicherheit hervor, dass irgendwie in Betracht kommende Mengen gasförmiger Zersetzungsproducte beim Erhitzen des uransauren Hydroxylamins nicht auftreten.

Somit bleibt nur die andere Möglichkeit, den Verlust an Hydroxylamin zu erklären durch die Annahme, dass es als solches entwichen ist. Es ist zwar von vornherein wenig wahrscheinlich, dass von einer namentlich auf trocknem Wege leicht reducirbaren Verbindung wie Uransäure Hydroxylamin gewissermaassen abdestillirt werden kann.

Gleichwohl haben wir einen Versuch in dieser Richtung gemacht.

Das Salz wurde wiederum im Vacuum auf 110—115° erhitzt. Der Apparat enthielt diesmal kein Pentoxydrohr, sondern an seiner Stelle dicht hinter dem Erhitzungsgefäss ein schmales U-Rohr, das seiner ganzen Länge von ca. 30 cm nach in Eiswasser tauchte. In diesem U-Rohr hätte mit dem verdichteten Wasser auch das Hydroxylamin zurückgehalten werden müssen. Das Manometer zeigte während der ganzen Versuchsdauer Drucke, die der Tension des Wasserdampfes und der Ammoniaklösung bei 0° entsprachen; jedenfalls war auch hier keine wesentliche Gasentwickelung zu beobachten.

Die constante Gewichtsabnahme entsprach 16.1 pCt.; der Rückstand gab 4.2 pCt. N mit Säure.

Beim Auseinandernehmen des Apparates, während dessen das U-Rohr im Eiswasser verblieb, war in dem Rohr Ammoniak durch Geruch und Lakmuspapier sofort nachweisbar; die condensirte Flüssigkeit gab mit Fehling's Lösung nicht die Spur einer Hydroxylaminreaction.

Ein zweiter analoger Versuch, bei dem nicht ganz bis zur Gewichtsconstanz erhitzt worden war (das Salz hatte 14.9 pCt. verloren und gab 4.02 pCt. N mit Säure), lieferte dasselbe Resultat.

Die Gewichtsabnahme des uransauren Hydroxylamins beim Erhitzen kommt also zu Stande durch Austritt von H_2O und NH_3. Dieser Reactionsverlauf war auch vorher schon von uns angenommen worden. Wir hatten uns aber mit dem qualitativ leicht zu führenden Nachweis, dass NH_3 und H_2O entweichen, begnügt, ohne auf etwaige andere Producte Rücksicht zu nehmen. Mit der exacten Feststellung obiger Thatsache sinkt der Erklärungsversuch des Hrn. Friedheim in sich zusammen, da seine Voraussetzungen sich als hinfällig erweisen.

Der Vorgang selbst findet nach unserer Meinung in der oben formulirten Selbst-Oxydation und -Reduction des Hydroxylamins seine einfachste Erklärung. Die Zersetzung verläuft bei 120° rascher als bei gewöhnlicher Temperatur und kann, durch Anwendung höherer Temperatur zu noch schnellerem Verlauf gezwungen, den Charakter der Explosion annehmen. Dafür, dass auch bei gewöhnlicher Temperatur die Reaction langsam vor sich geht, sprechen Beobachtungen, die wir neuerdings an älteren Präparaten von uransaurem Hydroxylamin gemacht haben.

In unserem Besitz befanden sich noch solche, deren Alter mit Sicherheit auf 7—8 Jahre angegeben werden kann. Sie liessen äusserlich keine Veränderung erkennen; einige von ihnen aber gaben beim Auflösen in verdünnter Säure eine deutliche Gasentwickelung, was frisch bereitete und jüngere Präparate niemals thun und auch jene Präparate vor 7 Jahren sicher nicht gethan haben.

Man wird sich schwer vorstellen können, dass in dem wasserhaltigen Molekül beim Aufbewahren eine Anhydridbildung nach der Formulirung des Hrn. Friedheim stattgefunden hat.

II. Trotzdem durch den oben geführten Nachweis, dass die Zersetzung des uransauren Hydroxylamins anders verläuft als Hr Friedheim annimmt, der Hypothese vom Hydroxylaminanhydrid der Boden entzogen ist, soll im Folgenden noch auf die Argumente eingegangen werden, die »in geradezu schlagender Weise« die Entwickelungen des Hrn. Friedheim stützen. Sie betreffen das Verhalten des Erhitzungsproductes, besonders das gegenüber Säuren Während wir dieses einfach durch Zerstörung der festen Lösung erklären, wird der Vorgang beim Auflösen durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$2\,UO_4H_2.(NH_2)_2O + H_2SO_4 = 2\,UO_2SO_4 + N_2O + N + NH_3 + H_3 + 5\,H_2O,$$

die als wesentlichen Theil den Zerfall des Hydroxylaminanhydrids nach

$$2\,(NH_2)_2O = N_2O + N + NH_3 + H_3 + H_2O$$

enthält.

1. Die letztere Gleichung erscheint uns insofern etwas willkürlich, als man beim Zerfall des hypothetischen Anhydrids wohl glatt den Verlauf

$$2(NH_2)_2O = N_2O + 2NH_3 + H_2O$$

erwarten sollte, wie ja auch Hr. Friedheim angiebt, dass »offenbar ein Theil des primär gebildeten Wasserstoffes sich mit dem nascirenden Stickstoff zu Ammoniak verbindet«. — Das Auftreten von N und H_3 in der Formel ist sicherlich nur dadurch veranlasst, dass wir in zwei angeführten Versuchen 37.8 und 34.3 pCt. N gefunden haben. Das Verhältniss von $N_2 : N_2O$ kann sich aber unter Umständen noch weiter verschieben und sogar umkehren, wie es früher[1]) gefunden wurde. Unsere Formulirung der Zersetzung des Hydroxylamins erklärt das durchaus, denn die zu N_2 und N_2O führenden Vorgänge gehören ja zwei verschiedenen stöchiometrischen Gleichungen an.

Dem Stickstoff steht aber in den entwickelten Gasgemischen nicht, wie es die Formulirung Friedheim's verlangt, die äquivalente Menge Wasserstoff gegenüber; seine vollständige Abwesenheit wurde schon vorher exact festgestellt.

Hr. Friedheim glaubt dieses Fehlen allerdings durch einen Verbrauch von nascirendem Wasserstoff zur Reduction von UO_3 bei der Auflösung erklären zu können. Diese Meinung ist irrig.

Die geringfügige, reducirende Wirkung, die Lösungen der Präparate in Schwefelsäure gegenüber Permanganat ausüben, verdanken sie nicht einer Reduction, die UO_3 beim Lösungsprocess erlitten hat, sondern schon im ursprünglichen Präparat vorhandenem UO_2. Der Sauerstoffverbrauch von 0.3—0.4 pCt. entspricht zudem nicht, wie Friedheim referirt, 1 UO_2 auf 6—8 UO_3, sondern »1 Aequivalent auf 6—8 Atome Uran«, also nur der Hälfte; bei neuerdings hergestellten Präparaten war er sogar noch geringer und betrug weniger als 0.1 pCt. Der Grad der Reduction kann den Präparaten ohne weiteres an der Intensität der Dunkelfärbung angesehen werden. Sie scheint zudem nur oberflächlich zu sein, da die Präparate den Strich der Uransäure geben. Bei langem Aufbewahren oder bei anhaltendem Erhitzen gegen 100° an der Luft blassen sie ab, nähern sich im Aussehen der Uransäure und reduciren nach dem Auflösen in Säure Permanganat nicht mehr. Im übrigen aber sind sie vollständig unverändert. Ein Präparat, das erst dunkel gefärbt war und entsprechend reducirte, löste sich, nachdem es längere Zeit im Vacuum auf ca. 290° erhitzt gewesen, ohne Gas verloren zu haben, zu reiner Uranylverbindung, der nicht die Spur Uranosalz mehr beigemengt war. Offenbar wurde hier die Oxydation von UO_2 durch N_2O bewirkt.

[1]) Ann. d. Chem. 307, 322.

2. Nachdem hiernach Wasserstoff ausser Betracht gekommen ist, bildet der Nachweis von Ammoniak in den Lösungen des Erhitzungsproducts in der Beweisführung des Hrn. Friedheim den wichtigsten Punkt.

Wir schrieben hierzu: »Der Stickstoffgehalt wurde nach dem Verfahren von Dumas ermittelt. Wenn die Lösung der Präparate in Säuren mit Natronlauge destillirt wurde, gingen wechselnde Mengen Ammoniak über; sie waren in einzelnen Fällen durch Auffangen in $^n/_{10}$-Säure kaum bestimmbar und erreichten höchstens 1.8 pCt.; in letzterem Fall ergab sich auch volumetrisch der höchste Stickstoffgehalt.«

Schon nach dieser Fassung müssen wir es zurückweisen, wenn Hr. Friedheim das Maximum des als Ammoniak gefundenen Stickstoffs auf den Durchschnittswerth verrechnet und sagt, dass das kein irrelevanter, »sondern sehr erheblich in's Gewicht fallender Betrag, der sogar 0.36 des Gesammtstickstoffs ausmacht«, sei.

Wir geben im Folgenden die Daten, welche durch obigen Satz zusammengefasst werden sollten, indem wir die Zahlen von denjenigen Präparaten einander gegenüberstellen, in denen gleichzeitig der mit Säure entwickelte und entweder der als Ammoniak oder der gesammte Stickstoff bestimmt wurde.

	Mit Säure entwickelter Stickstoff	Stickstoff durch Verbrennung gefunden	N als NH_3
1.	4.71	4.72	—
2.	4.91	5.19	0.3
3.	4.70	—	0.1
4.	4.53	—	1.0
5.	4.68	5.64	1.1
6.	4.29	5.92	1.5.

Auf Grund dieser Zahlen hielten wir uns wohl für berechtigt, das Auftreten von Ammoniak als zufällig und unwesentlich anzusehen. Gegen das Wesentliche unserer Anschauung, die Annahme der festen Lösung von N_2 und N_2O würde auch ein grösserer oder regelmässigerer Betrag an Ammoniak nichts besagen.

Der Unterschied zwischen der Ansicht des Hrn. Friedheim und der unseren über diesen Punkt liegt darin, dass wir das Ammoniak als solches im Erhitzungsproduct annehmen, wie das deutlich in dem eingangs citirten Satz ausgesprochen ist: »von den Zersetzungsproducten ist ausser Wasser Ammoniak bis auf geringe Mengen entwichen.« Dass Ammoniak zum Theil zurückgehalten wird, ist bei der Säurenatur des hydratischen Urantrioxyds wohl nicht wunderbar; andererseits ist aber ebenso sicher, dass die Uransäure nicht alles Ammoniak zu binden im Stande ist. Man braucht bei der Herstellung der Präparate nur ein Reagenspapier in das Luftbad zu halten, um

es mit Ammoniak erfüllt zu finden. Wir glauben sagen zu können, dass die zurückgehaltene Ammoniakmenge um so geringer ist, bei je höherer Temperatur (innerhalb der überhaupt zulässigen Grenzen) und demgemäss je rascher die Präparate sich gebildet haben. Danach sind die Versuche, die Hr. Friedheim über den Ammoniakgehalt angestellt hat, nur eine Bestätigung unserer Anschauung. Wenn Hr. Friedheim bei der Destillation des Erhitzungsproductes mit Natronlauge dieselbe Menge Ammoniak findet, wie nach dem Lösen in Säure, so ist diese »sonst garnicht zu verstehende Thatsache«, die nur mit der von ihm »entwickelten Theorie in Uebereinstimmung gebracht werden kann«, selbstverständlich beim Vorhandensein von Ammoniak im ursprünglichen Präparat; und wenn Hr. Friedheim sagt, dass das Hydroxylaminanhydrid mit Säuren, Alkalien und Wasser in ganz gleicher Weise zerfällt, so schreibt er ihm eine Eigenschaft zu, über die sich bei der hypothetischen Natur des ganzen Körpers nicht streiten lässt, die uns aber nach Analogie anderer ähnlicher Fälle nicht recht wahrscheinlich scheinen will.

3. Einen schwerwiegenden Beweis gegen die Annahme einer festen Lösung sieht Hr. Friedheim in der Zersetzbarkeit unserer Präparate durch Wasser. Er bemängelt mit Recht, dass diese von uns nicht erwähnt wird; ein Satz, in dem ausgesprochen war, dass mit Wasser beim Erhitzen dieselbe Gasentwickelung stattfindet wie mit Säuren, nur langsamer und unvollkommener, ist versehentlich nicht in unsere Mittheilung übergegangen. Die Thatsache selbst also war uns wohlbekannt, und wir haben mehrfach von ihr Gebrauch gemacht. Mit kaltem Wasser kann übrigens das Präparat unter Umständen sehr lange stehen, ohne dass Gasbläschen aufsteigen; beim Kochen entweicht das Gas lebhafter, doch wird selbst da ein kleiner Theil zurückgehalten. In den analytischen Daten drückt sich diese unvollständige Zersetzung kaum aus; der Rückstand wird nach längerem Digeriren und Auswaschen mit heissem Wasser absolut ammoniakfrei erhalten und ist »reine« Uransäure. Beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure aber (nachdem mit Wasser angerührt war, um einer Täuschung durch anhaftende Luftblasen zu begegnen) zeigte sich eine feine, aber deutliche Gasentwickelung, die bis zur vollständigen Auflösung anhielt.

Mit einem anderen Präparat, das auf gleiche Weise hergestellt war, keine Ammoniakreaction und auch die feine Gasentwickelung beim Auflösen nicht mehr zeigte, haben wir seit Monaten einen Versuch im Gang, auf den wir näher noch nicht eingehen wollen; er sollte neben der Lösungsfähigkeit der Uransäure für indifferente Gase namentlich die langsame Diffundirbarkeit in der festen Lösung zeigen.

Ca. 1 g Uransäure wurden in dem einen verticalen Schenkel eines etwa H-förmigen Rohres gebracht. Der horizontale Theil ist mit Blattgold und Phos-

phorsäureanhydrid gefüllt, der andere verticale Schenkel wird durch ein Plücker-Rohr mit Aluminiumelektroden (Dorn'sche Form, bezogen von Wallach, Cassel) gebildet, deren Zuleitungsdrähte vorzüglich verschmolzen sind. Das Rohr mit der Uransäure steckt in der Thermometeröffnung eines Meyer'schen Luftbades, das auf 130° einregulirt ist; sein anderes Ende war mit der Quecksilberpumpe verbunden. Unter andauerndem Erwärmen wurde mehrere Tage lang ununterbrochen ausgepumpt, selbst als längst keine Funken im Plücker-Rohr mehr übergingen. Dann wurde der Apparat zugeschmolzen. Etwa 4 Wochen gingen keine Funken über; dann trat schwach das Stickstoffspectrum auf, das sich beim Anwärmen der Uransäure sofort sehr verstärkte. Durch anhaltendes Ueberschlagen der Funken liess sich das Vacuum wiederherstellen, da der Stickstoff von den Elektroden aufgenommen wird, nach mehreren Wochen war aber wieder Stickstoff da, dessen Menge sich beim Anwärmen vermehrte, und die gleichen Erscheinungen waren noch mehrmals zu beobachten.

Hr. Friedheim stellt nun zu der Zersetzlichkeit der Erhitzungsproducte mit Wasser die Fragen: »Wie sollte wohl das Wasser ihr (der festen Lösung) das Lösungsmittel entziehen? Analog der Schwefelsäure, welche dasselbe, d. h. Uransäure, auflöst?«

Uransäure ist dem Sprachgebrauch nach unlöslich, und auch thatsächlich ist ihre Löslichkeit gering, wenngleich, wenigstens der Grössenordnung nach, sehr wohl bestimmbar. Unseres Erachtens aber würde es sogar hinreichen, die Zersetzbarkeit der Präparate durch Wasser zu erklären, wenn sie auch nur die Löslichkeit eines »ganz unlöslichen« Körpers hätte, der man doch jedenfalls theoretisch einen endlichen Werth zuschreiben muss, auch wenn sie in die Fehlergrenze einer Bestimmungsmethode fällt.

Wir haben eine Löslichkeitsbestimmung der Uransäure nach der Methode von Kohlrausch durch Leitfähigkeitsmessung ausgeführt und zwar mit einer Säure, die durch anhaltendes Digeriren mit heissem Wasser aus unserem Präparat dargestellt war. Sie war ammoniakfrei, stellte ein citronengelbes, feines, körniges Pulver dar, an dem unter dem Mikroskop keine deutliche, krystallinische Structur sichtbar, aber doch auch nicht ganz ausgeschlossen war, und hatte lufttrocken die Formel $UO_4H_2.H_2O$.

$UO_3.2H_2O$. Ber. U 74.15. Gef. U 73.8.

Nach 12-stündigem Schütteln im Thermostaten änderte sich die Leitfähigkeit nicht mehr; es ergab sich eine specifische Leitfähigkeit (t = 25°):

$$K.10^6 = 5.9\,cm^{-1}.\ Ohm^{-1}.$$

Reines Wasser hatte unter denselben Bedingungen keine Aenderung erlitten.

Die gefundene Leitfähigkeit ordnet die Uransäure nach der Löslichkeit etwa zwischen Baryumchromat und Calciumoxalat ein[1]). In

---

[1]) Vergl. Kohlrausch, Zeitschr. für phys. Chem. 44, 197.

Wirklichkeit dürfte aber eine beträchtlich höhere Löslichkeit der Uransäure für die Zersetzung des Erhitzungsproductes in Betracht kommen.

Wenn dieses längere Zeit mit Wasser bei 70° digerirt wird, bis die Gasentwickelung aufgehört hat, so erhält man eine schwach getrübte, fast colloïdale Flüssigkeit, die unverändert durch's Filter läuft und eine etwa 20-mal so grosse Leitfähigkeit, als sie für Uransäure bestimmt wurde, zeigt. Die Leitfähigkeit rührt nicht von irgend welchen Verunreinigungen her, denn sie ist unabhängig von der Menge des zersetzten Präparates; auch die geringe Menge darin enthaltenen Ammoniumuranats ist nicht die Ursache, da die durch Letzteres verursachte Leitfähigkeit, wie durch einen besonderen, allerdings nur orientirenden Versuch mit nicht besonders gereinigter Substanz festgestellt wurde, von derselben Ordnung wie die der Uransäure ist

Bei anhaltendem Erwärmen geht die Leitfähigkeit zurück und gleichzeitig klärt sich die Flüssigkeit, indem sich die citronengelben Körnchen der Uransäure absetzen.

Wahrscheinlich hat man auch hier den bei Hydraten häufig zu beobachtenden Fall, dass zunächst eine unbeständige Form von grösserer Löslichkeit gebildet wird, die allmählich in eine schwerer lösliche übergeht.

Da man die »Löslichkeit« eines Körpers nicht als etwas absolut Ruhendes, sondern als ein kinetisches Gleichgewicht aufzufassen hat, ist die Frage des Hrn. Friedheim dahin zu beantworten, dass Wasser allerdings die Uransäure löst; der Unterschied gegenüber der Schwefelsäure besteht eben nur darin, dass die Einwirkung nach und nach erfolgt, in der Kälte sehr langsam, in der Hitze wesentlich schneller.

4. In unserer ersten Mittheilung haben wir das Verhalten der aus dem uransauren Hydroxylamin erhaltenen Producte beim Erhitzen im Vacuum so ausführlich discutirt, dass wir hier nicht darauf zurückzukommen brauchen.

Als besonders bemerkenswerth war hervorzuheben, dass erst bei 300° eine ruhige Gasentwickelung beginnt. Die Zusammensetzung der erhaltenen Gasgemische war eine etwas andere als die der mit Säuren erhaltenen. Wir erklärten das mit Reactionen, die sich zwischen der Uransäure und dem darin gelösten Gas vollziehen.

Hr. Friedheim macht dagegen geltend, dass der Complex des Hydroxylaminanhydrids sich je nach den Bedingungen verschieden aufspalten kann, indem er auf das analoge Verhalten der Muttersubstanz, des Hydroxylamins, verweist. Diese Exemplificirung auf das Hydroxylamin rückt das Widerspruchsvolle in der Annahme des Hrn. Friedheim besonders in's Licht.

Einerseits ist das Hydroxylaminanhydrid nach der Abspaltung durch Säure etc. nicht existenzfähig, sondern zerfällt sofort in seine Bestandtheile. Andererseits kann es aber neben einem Oxydationsmittel wie UO_3 bis 300° bestehen, während seine hydratische Form sich bereits gegen 200° unter gleichen Bedingungen explosionsartig zersetzt.

Gerade die auffallende Beständigkeit der trocknen Präparate, die garkeinen Zusammenhang mit dem endothermen Hydroxylamin mehr erkennen lassen, ist eines der wesentlichen Momente, die uns die Annahme auch irgend einer anderen, vielleicht noch unbekannten, aus dem Hydroxylamin entstandenen Verbindung auszuschliessen scheinen.

Der Erklärungsversuch des Hrn. Friedheim hat uns daher, so bestechend er ist, in unserer Ansicht nur bestärken können, dass in den Präparaten N_2 und N_2O fertig gebildet neben Uransäure vorliegen; es ist uns aber nicht möglich, das mit einer anderen Vorstellung als mit der von einer festen Lösung in dem früher dargelegten Sinne zu vereinigen.

Nebenbei sei schliesslich bemerkt, dass man diese festen Gaslösungen ebenso wie die Helium-haltigen Uranerze wohl als übersättigte Lösungen zu betrachten hat.

Es ist möglich, dass unter diesem Gesichtspunkt die anscheinend vorhandenen Beziehungen zwischen Gas- und Wasser-Gehalt der Uranoxyde, auf die wir aufmerksam machten, eine etwas andere Deutung erfahren werden. Wir weisen darauf nur hin, ohne von den thatsächlichen Angaben und vorläufig auch nur von ihrer Auslegung etwas zurückzunehmen, werden aber demnächst in Zusammenhang mit einem Gegenstand, den wir gerade bearbeiten, auf diesen Punkt zurückkommen.

Strassburg, Chem. Institut der Universität.

527. O. Kühling: Ueber Condensationsproducte des Alloxans mit gesättigten Ketonen.

(Eingegangen am 12. August 1905.)

Gesättigte Ketone condensiren sich unter Bildung neuer Kohlenstoffbindungen vorzugsweise zu gleichen Molekülen. Condensationsproducte verschiedener Ketone sind nur ausnahmsweise bekannt geworden. So hat Wallach[1]) Methylhexanon und Aceton zu einem isomeren Pulegon vereinigt, Gillet[2]) will Aceton mit Methyläthylketon condensirt haben, hat aber diese »vorläufige« Mittheilung nicht ergänzt. Dagegen konnten Klages und Fanto[3]) Benzophenon und Aceton unter keinen Umständen verketten. Von Derivaten der Monoketone vereinigt sich der Acetessigester in schlechter Ausbeute mit Aceton zum Isopropylidenacetessigester[4]). — Polyketone sind reactionsfähiger. Japp und Miller[5]) haben Benzil mit Aceton und Acetophenon, Phenanthrenchinon mit Aceton condensirt. Die von F. Sachs und Wolff[6]) dargestellten Triketone, Triketopentan und Phenyltriketobutan, vereinigen sich glatt mit Acetylaceton zu aldolartigen Condensationsproducten. Erwähnt seien noch die intramolekularen Condensationen der 1.5-Diketone[7]), doch stehen diese mit den vorher erwähnten nur in lockerem Zusammenhang, zumal die Reaction durch die Tendenz zur Bildung sechsgliedriger Ringe begünstigt wird.

Im Folgenden sind einige Condensationsproducte des Alloxans mit einigen Monoketonen beschrieben. Das Alloxan zeigt in seinen Reactionen ebenfalls das Verhalten eines Monoketons, wie es auch seiner Auffassung als durch die Harnstoffcarbonylgruppe cyclisch geschlossenes Mesoxalsäurediamid entspricht. Die Verbindung, welche im Sinne dieser Constitution ein Monoxim und ein Monohydrazon bildet, als Triketon aufzufassen, wie es R. Möhlau[8]) thut, liegt meines Erachtens kein Grund vor. (Als Triketon sollte sich Alloxan wie die von Sachs und Wolff erhaltenen Verbindungen mit Acetylaceton condensiren; ich habe aber diese Reaction nicht verwirklichen können.) — Wird Alloxan in concentrirter wässriger Lösung mit Acetophenon, Aethoxy-acetophenon oder Dibenzylketon in

[1]) Ann. d. Chem. 300, 275. [2]) Diese Berichte 27, Ref. 340 [1894].
[3]) Diese Berichte 32, 1433 [1899].
[4]) Pauly, diese Berichte 30, 481 [1897].
[5]) Diese Berichte 17, 2825 [1884]; 18, 179, 187 [1885].
[6]) Diese Berichte 36, 3227, 3229 [1903].
[7]) Knoevenagel, Ann. d. Chem. 281, 25; 288, 321; Rabe, Weilinger, diese Berichte 37, 1667 [1904].
[8]) Diese Berichte 37, 2690 [1904].

Alkohol vereinigt und die Mischung mit Salzsäuregas unter Eiskühlung gesättigt, so bilden sich krystallisirte Condensationsproducte, welche nach Analyse und Verhalten aldolartige Constitution besitzen. Die Reaction zwischen Alloxan und Acetophenon entspricht der Gleichung:

$$C_6H_5.CO.CH_3 + CO{<}^{CO.NH}_{CO.NH}{>}CO$$
$$= C_6H_5.CO.CH_2.C(OH){<}^{CO.NH}_{CO.NH}{>}CO,$$

das Product ist als Phenacyldialursäure zu bezeichnen; Dibenzylketon und Alloxan reagiren auch bei Ueberschuss an letzterem in folgender Art:

$$C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.C_6H_5 + CO{<}^{CO.NH}_{CO.NH}{>}CO$$
$$= C_6H_5.CH_2.CO.CH(C_6H_5).C(OH){<}^{CO.NH}_{CO.NH}{>}CO,$$

die entstandene Verbindung stellt 1.3-Diphenylacetonyldialursäure dar.

Die in Wasser schwer löslichen Condensationsproducte, von denen bisher nur die Phenacyldialursäure eingehender untersucht wurde, besitzen die Eigenschaften schwacher Säuren; sie lösen sich in Aether und kohlensauren Alkalien und werden aus diesen (kalten) Lösungen durch Mineralsäuren unverändert ausgefällt. Als gesättigte Verbindung addirt Phenacyldialursäure kein Brom. Die Anwesenheit der alkoholischen Hydroxylgruppe wurde durch Darstellung eines Acetylderivates nachgewiesen. Ein Oxim, Hydrazon oder Semicarbazon konnte trotz vielfacher Variirung der Versuchsbedingungen nicht erhalten werden, vermuthlich in Folge sterischer Behinderung. Beim Erwärmen der Lösung in kohlensauren Alkalien tritt Ammoniak- und Acetophenon-Geruch auf, und es scheidet sich eine rothe, harzige Substanz und eine sehr schwer lösliche, violette Verbindung ab, welche aus Mangel an Material bisher nicht untersucht werden konnte. Dieser Körper bildet sich auch, wenn die kalte Carbonatlösung der Säure mit Essigsäure angesäuert wird. Beim Versuch, Phenacyldialursäure nach Schotten-Baumann zu benzoyliren, wurde an Stelle des erwarteten Productes eine Verbindung erhalten, welche durch Abspaltung von Kohlenoxyd aus der ursprünglichen Säure entstanden zu sein scheint.

Die Versuche, Alloxan mit Aceton, Aethyl-methyl-keton, Acetylaceton und Brenztraubensäureester zu condensiren, sind bisher resultatlos verlaufen. Es scheint danach, dass die zur Condensation mit Alloxan befähigten Ketone ein gewisses Mindestmaass von Acidität besitzen müssen. Die Versuche sollen in diesem Sinne fortgeführt werden und beispielsweise auf die freie Brenztraubensäure

und Desoxybenzoïn[1]) ausgedehnt werden; an Stelle des Alloxans beabsichtige ich, Mesoxalsäure, Isonitrosoacetessigester, negativ substituirte Benzophenone, eventuell auch β-Naphtochinon und ähnliche Verbindungen heranzuziehen. Die Sachs'schen Triketone bilden voraussichtlich analoge Condensationsproducte.

Phenacyl-dialursäure,

$$C_6H_5.CO.CH_2.C(OH)\begin{matrix}<CO.NH>\\<CO.NH>\end{matrix}CO + H_2O.$$

Die mit Salzsäuregas gesättigte Lösung äquimolekularer Mengen der Componenten erstarrt allmählich zum Krystallbrei. Die abgesaugten Krystalle werden aus siedendem Wasser umkrystallisirt und so in kleinen weissen Nädelchen erhalten, welche nach vorheriger Bräunung bei 212° unter Zersetzung schmelzen. Die Säure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig ziemlich leicht löslich; von Aether, Benzol, Chloroform und Ligroïn wird sie schwer aufgenommen.

0.2261 g Sbst.: 0.4273 g CO_2, 0.0873 g H_2O. — 0.2192 g Sbst.: 19.8 ccm N (21.5°, 748 mm).

$C_{12}H_{10}O_5N_2 + H_2O$.	Ber. C 51.43,	H 4.29,	N 10.00.
	Gef. » 51.54,	» 4.32,	» 10.32.

0.1985 g Sbst. verbrauchten 7.35 ccm $^1/_{10}$-n. $Ba(OH)_2$ — Phenolphtaleïn als Indicator —; für eine einbasische Säure berechnet 7.10 ccm.

Silbernitrat fällt aus der Lösung der Alkalisalze einen weissen amorphen Niederschlag. Die Eisessiglösung der Säure entfärbt Brom bei gewöhnlicher Temperatur nicht; beim Erwärmen auf dem Wasserbade tritt Reaction ein; aus der Reactionslösung wurde ein in weissen Nadeln krystallisirendes Product isolirt, welches in Wasser sehr viel leichter löslich ist als Phenacyldialursäure, bei 214° schmilzt, aber noch nicht näher untersucht wurde. Wurde die Säure mit der eben ausreichenden Menge verdünnter Natronlauge in Lösung gebracht und die Lösung unter Eiskühlung mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid geschüttelt, so wurde eine in heissem Wasser leicht, in kaltem schwerer lösliche Verbindung in weissen Nädelchen erhalten, welche bei 144—145° Gas entwickeln und bei 159° unter Zersetzung vollständig durchschmelzen; war die Substanz auf dem Wasserbade getrocknet worden, so beobachtet man nur den Zersetzungspunkt bei 159°. Zur Analyse wurde die Verbindung aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt, aus dem sie sich nach längerem Stehen wieder abscheidet.

---

[1]) welches mit Acetophenon bei Gegenwart von Alkali in anderer Weise reagirt; Klingemann, Ann. d. Chem. 275, 81.

0.2216 g Sbst.: 0.4594 g CO_2, 0.0836 g H_2O. — 0.2132 g Sbst.: 21.7 ccm N (25°, 761 mm).

$C_{11}H_{10}N_2O_4$. Ber. C 56.41, H 4.27, N 11.96.
Gef. » 56.54, » 4.22, » 11.67.

Die Verbindung $C_{11}H_{10}N_2O_4$ entsteht aus Phenacyldialursäure durch Abspaltung von Kohlenoxyd. Die Abspaltung des Letzteren aus der Phenacylgruppe erscheint ausgeschlossen, auch der Austritt der Gruppe aus dem Harnstoffrest ist wenig wahrscheinlich. Vermuthlich wird eins der der C(OH)-Gruppe benachbarten Carbonyle abgespalten, ein Vorgang, der in der Zersetzung der dem Alloxan zu Grunde liegenden Mesoxalsäure zu Oxalsäure und Kohlenoxyd sein Analogon findet. Ist diese Annahme richtig, so ist die neue Verbindung als Phenacyl-alantursäure, $\begin{matrix} C_6H_5.CO.CH_2.C(OH).NH \\ CO\text{——}NH \end{matrix}\!\!>\!CO$, zu bezeichnen. Doch möchte ich diese Erklärung mit allem Vorbehalt geben, da ich bisher nur geringe Mengen des Körpers in den Händen gehabt habe.

Acetyl-phenacyl-Dialursäure,

$$C_6H_5.CO.CH_2.C(O.CO.CH_3)\!<\!\begin{matrix} CO.NH \\ CO.NH \end{matrix}\!>\!CO.$$

Phenacyldialursäure wird mit überschüssigem Essigsäureanhydrid $^1/_2$ Stunde gekocht, die rothbraun gefärbte Lösung auf Eis gegossen, der ungelöste Antheil in Aceton aufgenommen und Wasser zugegeben. Es scheiden sich weisse Krystalle ab, welche nach vorheriger Bräunung bei 226—227° unter Gasentwickelung schmelzen. Die Verbindung löst sich in Natriumcarbonat; die Lösung scheint beim Erhitzen beständiger zu sein als die der freien Säure. Das Acetylderivat ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Aceton und warmem Alkohol, wenig in Aether und Benzol.

0.2175 g Sbst.: 0.4422 g CO_2, 0.0701 g H_2O. — 0.2020 g Sbst.: 16.6 ccm N (25°, 761.5 mm).

$C_{14}H_{12}O_6N_2$. Ber. C 55.26, H 3.94, N 9.21.
Gef. » 55.45, » 3.61, » 9.44.

p-Aethoxy-phenacyl-Dialursäure,

$$C_2H_5O.C_6H_4.CH_2.CO.C(OH)\!<\!\begin{matrix} CO.NH \\ CO.NH \end{matrix}\!>\!CO.$$

Entsteht beim Sättigen der alkoholisch-wässrigen Lösung äquivalenter Mengen von Alloxan und *p*-Aethoxyacetophenon mit Salzsäuregas. Die nach einiger Zeit abgeschiedenen Krystalle werden wiederholt aus siedendem, stark verdünntem Aceton umkrystallisirt. Die Säure bildet kleine weisse Blättchen, welche in Wasser sehr

schwer, in Aceton sehr leicht löslich sind. Alkohol löst mässig leicht, Benzol, Chloroform und Ligroïn lösen schwierig; die Verbindung schmilzt nach vorheriger Bräunung bei 214° unter Zersetzung.

0.2305 g Sbst.: 0.4626 g CO_2, 0.0911 g H_2O. — 0.2318 g Sbst.: 18.4 ccm N 20°, (761 mm).

$C_{14}H_{14}O_6N_2$. Ber. C 54.90, H 4.58, N 9.15.
Gef. » 54.74, » 4.39, » 9.26.

1.3-Diphenyl-acetonyl-Dialursäure,

$$C_6H_5.CH_2.CO.CH(C_6H_5).C(OH){<}{CO.NH \atop CO.NH}{>}CO.$$

Entsteht beim Sättigen der wässrig-alkoholischen Lösung äquimolekularer Mengen von Alloxan und Dibenzylketon mit Chlorwasserstoffgas. Die in Krystallen abgeschiedene Verbindung wird wiederholt aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet weisse Aggregate undeutlicher Krystalle, welche bei 233° unter Gasentwickelung schmelzen. Die Säure ist sehr schwer löslich in Wasser und Aceton, leichter in heissem Alkohol.

0.2009 g Sbst.: 0.4726 g CO_2, 0.0776 g H_2O. — 0.2056 g Sbst.: 14.4 ccm N (25°, 764.5 mm).

$C_{19}H_{16}O_5N_2$. Ber. C 64.59, H 4.80, N 7.95.
Gef. » 64.16, » 4.29, » 8.08.

Technologisches Institut der Universität Berlin.

528. O. Kühling: Notiz über die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Guajacol-sulfosäure.

(Eingegangen am 12. August 1905.)

Bei der Behandlung von Phenolsulfosäuren mit Salpetersäure wird häufig die Sulfogruppe durch den Rest der Salpetersäure ersetzt. In den meisten Fällen vollzieht sich diese Umsetzung, wenn die Sulfosäuren mit concentrirter Salpetersäure oder mit Salpeter-Schwefelsäure behandelt werden; seltener hat man die Reaction durch verdünnte heisse Salpetersäure herbeigeführt, und, so viel mir bekannt, ist es bisher nur in einem Fall [1]) gelungen, mit verdünnter Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur die Verdrängung der Sulfogruppe durchzuführen. Ich habe nun vor einiger Zeit beobachtet, dass auch die Guajacolsulfosäure mit verdünnter Salpetersäure bei niederen Temperaturen unter Ersatz der Sulfogruppe und eines Kernwasserstoffatoms

[1]) Armstrong, Journ. of the chem. Soc. [2] 9, 112.

durch Nitrogruppen reagirt. Die Reaction vollzieht sich schon bei Anwendung mässiger Ueberschüsse von Salpetersäure, doch sind die Ausbeuten dann sehr gering, und es empfiehlt sich deshalb, reichliche Salpetersäuremengen zu verwenden.

Beispielsweise wurden 5 g guajacolsulfosaures Kalium in 200 ccm Wasser mit 50 ccm Salpetersäure von 1.2 spec. Gewicht versetzt, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt waren. Bleibt die Mischung bei niederen Temperaturen stehen, so scheiden sich zunächst sehr kleine, weisslich-gelbe, dann grössere, rein-gelbe Krystalle ab. Beim Behandeln mit viel siedendem Wasser gehen nur die Letzteren in Lösung. Beim Erkalten scheidet diese gelbe Nädelchen ab, welche nach erneutem Umkrystallisiren den Schmp. 123—124° zeigen, also mit dem von Herzig[1]) dargestellten Dinitro-guajacol identisch sind.

Der in Wasser unlösliche Antheil wird zur Reinigung in siedendem Alkohol gelöst und die Lösung mit etwas heissem Wasser versetzt. Man erhält ein hellgelbes Krystallpulver, welches bei 283° unter Zersetzung schmilzt. Die Verbindung ist in Alkalien mit rother Farbe löslich.

0.1977 g Sbst.: 0.3611 g CO_2, 0.0611 g H_2O. — 0.1177 g Sbst.: 8.5 ccm N (21°, 768 mm).

$C_{14}H_{12}N_2O_8$. Ber. C 50.00, H 3.57, N 8.33.
Gef. » 49.86, » 3.46, » 8.47.

Das Product ist demnach in der Weise entstanden, dass 2 Molekeln Guajacolsulfosäure unter Elimination der Sulfogruppen und gleichzeitiger Nitrirung zu einem Diphenylderivat der Formel

$$\begin{matrix} CH_3O\diagdown & & \diagup OCH_3 \\ HO-C_6H_2 & . & C_6H_2-OH \\ O_2N\diagup & & \diagdown NO_2 \end{matrix}$$

zusammengetreten sind. Die Verbindung wurde bisher in so geringer Menge erhalten, dass eine eingehendere Untersuchung nicht möglich war.

Ich beabsichtige festzustellen, ob verdünnte Salpetersäure auch auf die Sulfosäuren anderer mehrwerthiger Phenole in ähnlicher Weise einwirkt.

Technologisches Institut der Universität Berlin.

[1]) Monatsh. für Chem. 3, 825.

529. W. Baczyński und St. von Niementowski: Dioxy-acridon und seine Derivate.

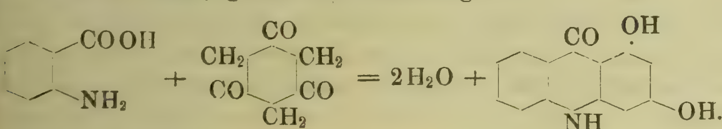
[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Kraków am 5. Juni 1905.]

(Eingegangen am 11. August 1905.)

Durch frühere Untersuchungen des Eines von uns wurde nachgewiesen, dass die Condensation der Anthranilsäure mit Phloroglucin das Oxychinacridon, $C_{20}H_{12}N_2O_3$, Derivat einer neuen Base, des Chinacridins, $C_{20}H_{12}N_2$, in sehr glatt verlaufender Reaction ergiebt[1]). Ausser diesem durch seine Unlöslichkeit in gewöhnlichen Solventien ausgezeichneten Körper, bilden sich gewisse, in Aceton leicht lösliche Substanzen, aus welchen nach mühsamer Arbeit zur Zeit zwei Verbindungen in reinem Zustande isolirt wurden, nämlich das schon damals vorausgesehene Dioxyacridon, $C_{13}H_9O_3N$, und in geringerer Menge dessen Monoanilidoderivat, $C_{19}H_{14}O_2N_2$. Die Constitution dieser Körper wurde auf Grund einiger Derivate, beziehungsweise mittels einer Spaltungsreaction, festgestellt.

1.3-Dioxy-9-acridon.

Betreffs der Condensationsbedingungen des Phloroglucins mit Anthranilsäure, sei hier auf die eingangs citirte Abhandlung verwiesen. In günstigster Ausbeute entsteht das Dioxyacridon aus einer äquimolekularen Mischung beider Componenten, durch halbstündiges Erhitzen auf 170—190°, gemäss der Gleichung:



Das Einwirkungsproduct besteht nach bisherigen Erfahrungen in allen Fällen aus einer Mischung wechselnder, von Reactionsverhältnissen abhängigen Mengen von Oxychinacridon, Dioxyacridon und dessen Anilid. Die Trennung dieser Körper und die Darstellung des reinen Dioxyacridons kann nach zwei verschiedenen Verfahren erfolgen:

1. Das gepulverte Reactionsproduct wird mit grossen Quantitäten siedenden Acetons ausgezogen; dadurch wird das Dioxyacridon sammt seinem Anilid gelöst, während das Oxychinacridon am Filter zurückbleibt. Das durch Abdestilliren des Lösungsmittels stark concentrirte Filtrat ergiebt in den ersten Krystallisationen das Dioxyacridon, welches

[1]) St. v. Niementowski, diese Berichte 29, 76 [1896].

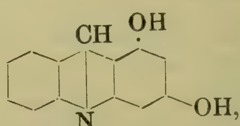
durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus einer Mischung von Aceton und Alkohol gereinigt wird.

2. Das Rohproduct wird einige Male mit 10-procentiger Natronlauge ausgekocht, welche das Dioxyacridon neben geringen Mengen des Oxychinacridons und einer grünen, näher noch nicht untersuchten Substanz auflöst. Die vereinigten alkalischen Auszüge säuert man mit Salzsäure an; der ausgefällte Niederschlag wird ausgewaschen und in möglichst wenig siedenden Wassers unter Zusatz von so viel Natronlauge gelöst, als zur Bildung des Natriumsalzes des Dioxyacridons nothwendig ist. Beim Erkalten krystallisirt das Natriumsalz; es wird mehrmals aus siedendem Wasser umkrystallisirt, schliesslich mit Salzsäure wieder zerlegt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das freie Dioxyacridon wird nachher aus Aceton-Alkohol-Gemisch umkrystallisirt.

0.1968 g Sbst.: 0.4942 g CO_2, 0.0744 g H_2O. — 0.2463 g Sbst.: 0.6193 g CO_2, 0.0931 g H_2O. — 0.1817 g Sbst.: 9.8 ccm N (16.5°, 738 mm). — 0.1903 g Sbst.: 10.2 ccm N (10°, 732 mm).

$C_{13}H_9O_3N$. Ber. C 68.72, H 3.96, N 6.17.
Gef. » 68.47, 68.60, » 3.78, 4.19, » 6.08, 618.

1.3-Dioxy-9-acridon krystallisirt in canariengelben, zu Warzen vereinigten Nadeln vom Schmp. 370°; ist leicht löslich in Aceton, bedeutend schwerer löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, Essigester, Essigsäure u. dergl.; schwer löslich in siedendem Wasser. Es besitzt ausgesprochen sauren Charakter: ist in Ammoniak und Alkalilaugen leicht löslich, dagegen unlöslich in verdünnten Mineralsäuren, was im Hinblick auf die mehr basischen Eigenschaften des an den gleichen Stellen durch Hydroxyl substituirten, von Eliasberg und Friedländer[1]) aus Phloroglucin und *o*-Aminobenzaldehyd dargestellten 1.3-Dioxyacridins,



hervorgehoben sei. Durch Zinkstaubdestillation geht das Dioxyacridon in schlechter Ausbeute in Acridin über.

Natriumsalz, $C_{13}H_8O_3NNa + 5aq$. Das Dioxyacridon wird in möglichst wenig siedenden Wassers suspendirt, mit Natronlauge bis zur Bildung einer klaren Lösung versetzt und zum Krystallisiren stehen gelassen. Das Natriumsalz bildet seidenglänzende, feine, gelbe Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind; es färbt Seide dauernd gelb; durch Kohlensäure wird aus der wässrigen Lösung das freie Dioxyacridon ausgeschieden.

---

[1]) J. Eliasberg und P. Friedländer, diese Berichte 25, 1758 [1892].

0.2444 g Sbst.: 0.0537 g Na_2SO_4. — 0.2051 g Sbst.: 0.0547 g H_2O (110°).

$C_{13}H_8O_3NNa + 5aq$. Ber. Na 6.80, H_2O 26.54.
Gef. » 7.12, » 26.67.

Ein Silbersalz in reinem Zustande darzustellen, gelang nicht: beim Versetzen des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat schied sich neben dem Silbersalze auch metallisches Silber aus; auch beim Umkrystallisiren erfolgte Reduction zu Metall.

Acet-dioxyacridon.

Es ist recht auffallend, dass sowohl beim Acetyliren, als auch beim Benzoyliren nur ein Wasserstoffatom des Dioxyacridons durch Säureradicale ersetzt werden konnte; nach dem Verhalten und dem Ergebniss der Analyse des Natriumsalzes wird dadurch die Vermuthung nahegelegt, dass als Ort der Substitutionen in allen Fällen die Imidogruppe zu betrachten sei. Zieht man andererseits in Betracht, dass nach Erfahrungen von Graebe und Lagodziński[1]) die Einführung des Acetyls in die Molekel des Acridons selbst, auch beim Erwärmen auf 250—260° nicht zu erreichen war, so wird wiederum die Wahrscheinlichkeit nahegerückt, dass in unseren Fällen eine der beiden Hydroxylgruppen substituirt wird. Es muss den weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, diese Structurverhältnisse endgültig aufzuklären.

Das Acetyliren wurde nach der Methode von Hörmann und Liebermann vorgenommen, und zwar durch 15 Minuten langes Kochenlassen unter Rückfluss einer Mischung von 3 g Dioxyacridon, 3 g geschmolzenem Natriumacetat und 15 g Essigsäureanhydrid. Das Product wurde in Wasser gegossen, nach dem Erstarren mit Wasser ausgewaschen, auf porösem Porzellan getrocknet und aus Essigester bis zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisirt. Dasselbe Product entstand, als die Ausgangsmaterialien zwei Stunden lang im Einschmelzrohr auf 200° erhitzt wurden.

0.2824 g Sbst.: 0.7248 g CO_2, 0.1067 g H_2O. — 0.1994 g Sbst.: 0.4894 g CO_2, 0.0764 g H_2O. — 0.1515 g Sbst.: 7.8 ccm N (17°, 739 mm).

$C_{15}H_{11}O_4N$. Ber. C 66.95, H 4.08, N 5.20.
Gef. » 66.96, 66.93, » 4.19, 4.25, » 5.30.

Derbe, gelbliche Kryställchen, welche bei 195° erweichen und bei 200° schmelzen; in den meisten indifferenten Solventien, wie Aceton, Alkohol, Essigester u. dergl., etwas schwerer löslich als die Muttersubstanz. Löslich in Alkalien, schwerer löslich in Ammoniak, unlöslich in verdünnten Säuren.

Die Acetylverbindung ist durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet. Bei Gelegenheit einiger misslungener Versuche zur Bestimmung

---

[1]) C. Graebe und K. Lagodziński, Ann. d. Chem. 276, 46 [1893].

der Zahl der Acetylgruppen nach der Methode von Wenzel[1]) wurde festgestellt, dass der Körper der Einwirkung verseifender Reagentien grossen Widerstand leistet: trotz mehrstündigen Erhitzens mit starker Schwefelsäure war die Abspaltung des Acetylradicals nur wenig vorgeschritten.

Benzoyl-dioxyacridon.

Die Einführung des Benzoyls gelang leicht nach dem Verfahren von Schotten und Baumann. Das Product wurde in üblicher Weise isolirt und aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt.

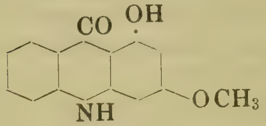
0.1946 g Sbst.: 0.5155 g CO_2, 0.0709 g H_2O. — 0.1342 g Sbst.: 0.3557 g CO_2, 0.0504 g H_2O. — 0.1765 g Sbst.: 6.6 ccm N (17°, 738 mm).

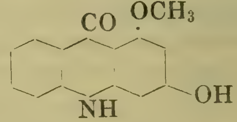
$C_{20}H_{13}O_4N$. Ber. C 72.50, H 3.93, N 4.23.
Gef. » 72.25, 72.28, » 4.04, 4.17, » 4.26.

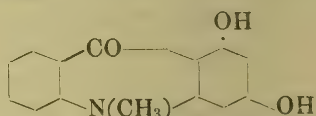
Dünne, grünlich gelbe, glänzende Blättchen, vom Schmp. 295—297°. Leicht löslich in Aceton, etwas schwerer löslich in Alkohol. Praktisch unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Mineralsäuren.

Methylirung des Dioxy-acridons.

Aehnlich verwickelte und vorläufig noch unaufgeklärte Verhältnisse wie bei den Substitutionen durch Acetyl- bezw. Benzoyl-Gruppen herrschen auch in Bezug auf die Einführung der Methylradicale. Das Experiment lieferte uns bis jetzt ein noch sehr wenig untersuchtes Dimethylderivat und zwei monomethylirte Producte. Ob die letzteren Körper als Methyläther oder einer von ihnen als Imidoderivat, entsprechend den Formeln







aufzufassen seien, und wie die Constitution der dimethylirten Verbindung ist, darüber könnten zur Zeit nur Vermuthungen geäussert werden. Dieser Umstand rechtfertigt, dass wir in der weiteren Beschreibung die Producte der Methylirung kurzweg (wenn auch unrationell) als α- resp. β-Methyldioxyacridone, bezw. als dimethylirtes Dioxyacridon bezeichnen werden.

[1]) Franz Wenzel, Monatsh. für Chem. 18, 659 [1897].

15 g bei 110° entwässerten Natriumsalzes des Dioxyacridons wurden mit 25.5 g Jodmethyl und 24 g Methylalkohol versetzt, in drei Parthien getheilt und in zugeschmolzenen Röhren vier Stunden lang auf 150° erhitzt. In den Röhren herrschte starker Druck; ihr Inhalt wurde in heisser Natronlauge gelöst, das beim Erkalten sich ausscheidende Natriumsalz in Wasser aufgenommen, mit Kohlensäure versetzt und aus Aceton umkrystallisirt. Die erste krystallinische Ausscheidung entstand in dieser Acetonlösung erst nach längerer Zeit; durch fractionirte Krystallisation wurde daraus der schwerer lösliche Antheil, das

α-Methyl-dioxyacridon

isolirt. Es krystallisirt in traubenartig gruppirten, kugeligen, dunkelchocoladefarbenen Aggregaten. Im Capillarrohr erhitzt, zieht es sich bei 190° zusammen und schmilzt bei 203°. Es ist ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol und Aceton, nur in Spuren in Benzol, äusserst schwer löslich in Wasser und in verdünnten Mineralsäuren, bedeutend leichter löslich in Ammoniak und Alkalilaugen. Die relativ grössere Löslichkeit in Alkalilaugen ist vielleicht auf die beim Kochen eintretende Verseifung der ätherartigen Verbindung und Rückbildung des Dioxyacridons zurückzuführen; aus Mangel an Material konnte diese Vermuthung auf Richtigkeit nicht geprüft werden.

0.2509 g Sbst.: 0.6382 g CO_2, 0.104 g H_2O.

$C_{14}H_{11}O_3N$. Ber. C 69.71, H 4.56.
Gef. » 69.49, » 4.60.

β-Methyl-dioxyacridon.

Die Mutterlaugen des α-Methyldioxyacridons enthalten das zweite, isomere Derivat. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aceton bildet es dünne, glänzende, gelbe Blättchen, welche bei 235° zusammenbacken, etwas nachdunkeln und bei 252° unter Bräunung schmelzen. Die Löslichkeit in Wasser, Alkalien und Säuren ist analog derjenigen der α-Verbindung; in organischen Solventien ist diese Substanz bedeutend leichter löslich. In Aceton, Methyl- und Aethyl-Alkohol z. B. löst sich der Körper reichlich schon in der Kälte, mässig löslich ist er in siedendem Benzol.

0.231 g Sbst.: 0.5895 g CO_2, 0.0981 g H_2O. — 0.1281 g Sbst.: 6.6 ccm N (13°, 733 mm).

$C_{14}H_{11}O_3N$. Ber. C 69.71, H 4.56, N 5.81.
Gef. » 69.60, » 4.71, » 5.86.

Dimethylirtes Dioxy-acridon.

Die Darstellung des dimethylirten Productes gelang erst unter Anwendung von Dimethylsulfat. Wurden dabei auf eine Molekel Dioxyacridon höchstens drei Molekeln Dimethylsulfat zur Reaction genommen, so bestand das Product nur aus den beiden bereits beschriebenen

Monomethyldioxyacridonen; erst als das Dimethylsulfat in bedeutend grösseren Mengen verwendet wurde, konnte das dimethylirte Dioxyacridon, und zwar an Stelle des α-Methyldioxyacridons, gefasst werden. Der Umstand, dass unter letzteren Reactionsbedingungen das α-monomethylirte Derivat unter den Reactionsproducten fehlt, bringt die Annahme nahe, dass dimethylirtes Dioxyacridon durch weitere Methylirung des α-Methylderivates entsteht. Nach Beschaffung grösserer Mengen der Ausgangsmaterialien soll diese Vermuthung durch Experimente gestützt werden.

Mittels 2.5 g Natriumhydroxyd wurden 15 g Dioxyacridon in wenig Wasser suspendirt, in eine concentrirte Lösung des Natriumsalzes übergeführt, mit 73 g Dimethylsulfat (entsprechend 8 Molekeln) versetzt und 5 Stunden lang unter dem Rückfluss zum Kochen erhitzt. Die feste Ausscheidung wurde abfiltrirt, mit stark verdünnter Natronlauge und nachher mit Wasser ausgewaschen und mehrmals fractionirt aus Alkohol umkrystallisirt. Dadurch wurde als Hauptproduct auftretendes β-Methyldioxyacridon von in geringen Mengen gebildetem dimethylirtem Product getrennt.

0.18 g Sbst.: 0.462 g CO_2, 0.0891 g H_2O. — 0.1612 g Sbst.: 8.1 ccm N (24.5°, 733 mm).

$C_{15}H_{13}O_3N$. Ber. C 70.59, H 5.09, N 5.49.
Gef. » 70.00, » 5.50, » 5.41.

Das dimethylirte Derivat krystallisirt in fahlgrünen Warzen, welche bei 225° einen Farbenumschlag in mattgrün zeigen, und bei 286—287° unter Zersetzung schmelzen. Löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, bedeutend schwerer löslich in Chloroform, Benzol und Benzin; im allgemeinen ist der Körper in organischen Solventien etwas schwerer löslich als das β-Methyldioxyacridon und leichter löslich als das α-Methylderivat. Löslich in Alkalilaugen und Ammoniak, praktisch unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren.

α-Nitro-dioxyacridon.

In der Hoffnung, dass entsprechend angestellte Oxydationsversuche Aufschluss geben würden über den Einfluss, welchen die Einführung zweier Hydroxylgruppen auf die Beständigkeit der ursprünglichen Acridonmolekel ausgeübt hat, erhitzten wir 5 g des Dioxyacridons mit 300 g 6-procentiger Salpetersäure 26 Stunden lang zum schwachen Kochen. Anstatt der zu erwartenden Acridinsäure bezw. ihrer Derivate oder ähnlicher Körper, fanden wir im festen Einwirkungsproducte, nach dem Abfiltriren, Auswaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Aceton, ein Mononitroderivat des Dioxyacridons.

0.2352 g Sbst.: 0.494 g CO_2, 0.0662 g H_2O. — 0.154 g Sbst.: 14.4 ccm N (19.5°, 734 mm).

$C_{13}H_8O_5N_2$. Ber. C 57.35, H 2.94, N 10.29.
Gef. » 57.28, » 3.13, » 10.36.

Der Körper entsteht auch neben isomerem β-Nitrodioxyacridon beim Nitriren des Dioxyacridons mit rauchender Salpetersäure.

α-Nitrodioxyacridon krystallisirt aus organischen Solventien in gelben, bei 257° unter Zersetzung schmelzenden Kryställchen. Leicht löslich in siedendem Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Benzol und Aether, schwer löslich in siedendem Wasser. Löslich in Ammoniak, Alkalilaugen und Mineralsäuren.

Das Silbersalz krystallisirte beim Stehenlassen einer mit Silbernitrat versetzten ammoniakalischen Lösung des Nitrodioxyacridons im Exsiccator.

0.1327 g Sbst.: 0.0379 g Ag.

$C_{13}H_7O_5N_2Ag$. Ber. Ag 28.48. Gef. Ag 28.60.

β-Nitro-dioxyacridon.

Fein gepulvertes Dioxyacridon wurde durch portionenweises Eintragen in die dreifache Menge rauchender Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.55, unter Einhalten der Temperaturgrenze von 0—3°, nitrirt. Die schmutzig rothe Lösung wurde in Eiswasser gegossen; die dunkel rostfarbene, flockige Ausscheidung wurde am Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und aus Aceton umkrystallisirt; es resultirte dann das neue β-Nitrodioxyacridon. Die oben beschriebene α-Verbindung, welche unter den Reactionsbedingungen ebenfalls entsteht, verbleibt in den stark sauren, wässrigen Filtraten und kann daraus durch vorsichtige Neutralisirung mit Ammoniak ausgeschieden werden.

Das β-Nitrodioxyacridon bildet aus Aceton undeutliche, dunkelbraune Kryställchen, welche beim Erhitzen auf 180° einen Farbenumschlag in's Grüne zeigen und bei 268° unter Zersetzung schmelzen. Der Körper ist schwer löslich in Alkohol, Aceton u. dergl., unlöslich in Wasser, fast nur spurenweise löslich in verdünnten Säuren, löslich in Alkalilaugen und Ammoniak.

0.241 g Sbst.: 0.5054 g CO_2, 0.0672 g H_2O. — 0.1565 g Sbst.: 14.4 ccm N (12.5°, 743 mm).

$C_{13}H_8O_5N_2$. Ber. C 57.35, H 2.94, N 10.29.
Gef. » 57.20, » 3.10, » 10.01.

Anilid des Dioxy-acridons.

Bereits in der Einleitung und gelegentlich der Beschreibung des Dioxyacridons wurde hervorgehoben, dass bei der Condensation des Phloroglucins mit Anthranilsäure ausser dem Oxychinacridon und Dioxyacridon noch ein dritter Körper von der empirischen Zusammensetzung eines Anilids des Dioxyacridons,

$$C_{13}H_9O_2N:N.C_6H_5 = C_{19}H_{14}O_2N_2,$$

entsteht.

Die beste Ausbeute an dieser Verbindung erhält man unter den auch für die Bildung des Dioxyacridons günstigsten Bedingungen, nämlich: Erhitzen der äquimolekularen Mengen von Phloroglucin und Anthranilsäure bei 170—190° während 30 Minuten. Wenn zur Trennung der Condensationsproducte das erste, beim Dioxyacridon angegebene Verfahren verwendet wurde, dienten zur Darstellung des Anilids die letzten Mutterlaugen des Dioxyacridons. Diese werden durch Abdestilliren des Acetons weiter concentrirt, zur Krystallisation stehen gelassen, nachher durch Absaugen an der Pumpe von flüssigen Antheilen getrennt und mit warmer 5-procentiger Natronlauge, behufs Entfernung geringer Mengen des Dioxyacridons, ausgezogen. Der feste Rückstand wird mit Wasser ausgewaschen und mehrmals, bis zur Erreichung des constanten Schmelzpunktes, aus Alkohol-Aceton-Mischung umkrystallisirt.

Falls das ursprüngliche Condensationsproduct nach dem zweiten Verfahren verarbeitet wurde, befindet sich das Anilid bei dem Oxychinacridon. Man zieht es dann wiederholt mit siedendem Aceton aus und krystallisirt wie oben mehrmals aus Aceton und Alkohol.

0.2159 g Sbst.: 0.5998 g CO_2, 0.0928 g H_2O. — 0.1885 g Sbst.: 15.1 ccm N (19°, 742 mm).

$C_{19}H_{14}O_2N_2$. Ber. C 75.50, H 4.64, N 9.27.
Gef. » 75.76, » 4.77, » 8.98.

Gelbe, messingfarbene, metallisch glänzende, mikroskopische Blättchen vom Schmp. 269—270°. Leicht löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, Eisessig, sehr leicht löslich in Aceton. Unlöslich in Wasser, Alkalien und Salzsäure. Unter gewöhnlichem Druck mit concentrirter Salzsäure gekocht, erleidet der Körper keine Veränderung, erst beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 200° wird er quantitativ in Dioxyacridon und Anilin gespalten:

$$C_{19}H_{14}O_2N_2 + H_2O = C_{13}H_9O_3N + C_6H_5.NH_2,$$

eine Reaction, welche die Auffassung des Körpers als eines Anilids des Dioxyacridons rechtfertigt. Während also das Dioxyacridon seine Entstehung einer primären Reaction zwischen äquimolekularen Mengen von Phloroglucin und Anthranilsäure verdankt, ist das Anilid ein secundäres Product, hervorgegangen aus der Einwirkung des Dioxyacridons auf Anilin, ein Spaltungsproduct der Anthranilsäure bei den Temperaturen des Condensationsvorganges. Auffallenderweise konnte indess dieses Anilid aus bereits in reinem Zustande isolirtem Dioxyacridon durch Kochenlassen mit Anilin nicht gewonnen werden; unter diesen Bedingungen blieb das Dioxyacridon unangegriffen zurück. Erst durch fünffstündiges Erhitzen auf 200° im zugeschmolzenen Rohr wurde ein Anilid, jedoch ein isomeres, bei 138—140° schmelzendes,

erhalten. Diese Verhältnisse näher aufzuklären und die Structur der beschriebenen Derivate sicher festzustellen, soll Gegenstand einer späteren Mittheilung werden.

Lwów, Juli 1905. Laboratorium für allgemeine Chemie der Technischen Hochschule.

---

530. J. Houben: Ueber die Einwirkung von Alkylmagnesiumhaloïden auf Amine, Ammonium-, Amin- und Hydrazin-Salze und über eine neue Darstellungsweise von Kohlenwasserstoffen.

[Aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. August 1905.)

Wie Franz Sachs und Ludwig Sachs[1]) vor kurzem gezeigt haben, treten tertiäre Amine mit Alkylmagnesiumsalzen zu Verbindungen zusammen. Sie fanden darin die Ansicht Tschelinzeff's[2]) bestätigt, nach welcher tertiäre Amine bei den Grignard'schen Magnesiumverbindungen den complexiv gebundenen Aether zu vertreten vermögen[3]).

Bei den Versuchen, durch Umlagerung alkylphenylcarbaminsaurer Magnesiumsalze die Kolbe'sche Salicylsäuresynthese auf stickstoffhaltige Benzolabkömmlinge zu übertragen[4]), machte ich die Beobachtung, dass auch die Halogenmagnesiumderivate der primären und secundären Amine sich an die Alkylmagnesiumhaloïde anlagern und dadurch deren Reactionsfähigkeit zum Theil aufheben. Dies erhellt aus folgendem Versuch:

10.4 g Magnesiumband wurden in ca. 250 ccm absoluten Aethers mittels 65 g Jodmethyl in die Organomagnesiumverbindung übergeführt und in die Lösung unter Eiskühlung 20 g trocknes, frisch destillirtes Anilin eingetropft. (Ber. 2 At. Mg : 2 Mol. Jodmethyl : 1 Mol. Anilin = 10.4 g : 61 g : 20 g.) Das Anilin bewirkte bis zum letzten Tropfen

---

[1]) Diese Berichte 37, 3088 [1904]. [2]) Diese Berichte 37, 2081 [1904].

[3]) B. Oddo, der unabhängig von F. und L. Sachs ebenfalls das Verhalten tertiärer Amine zu Halogenmagnesiumalkylen erkannte (Atti R. Acc. dei Lincei Rom [5] 13, II, 100; Chem. Centralbl. 1904, II, 836), hat indessen auch Verbindungen beschrieben, die auf eine Molekel der Organomagnesiumverbindung 2 Molekeln Base und eine Molekel Aether enthalten.

Die Tschelinzeff'sche Anschauung ist im Kern bereits gegeben durch Baeyer und Villiger (diese Berichte 35, 1202 [1902]), welche die Alkylmagnesiumhaloïde als Oxoniumsalze in Parallele zu den Ammoniumsalzen stellen.

[4]) Diese Berichte 37, 3978 [1904].

rege Methan-Entwickelung, nach deren Beendigung die Reactionsflüssigkeit noch einige Zeit auf dem Wasserbade im Sieden erhalten und hierauf mit Eiswasser abgekühlt wurde. Alsdann wurde scharf getrocknetes Kohlendioxyd eingeleitet, das aber, wie leicht festzustellen war, nicht im geringsten absorbirt wurde. Nun wurden abermals 20 g Anilin zugetropft und hierbei eine ebenso starke Methanentwickelung beobachtet, wie beim Zugeben der ersten Menge. Die Flüssigkeit wurde wieder einige Zeit auf dem Wasserbade im Sieden erhalten, bis kein Methan mehr entwich, dann mit Eis gekühlt. Als nun abermals Kohlendioxyd zugeleitet wurde, fand eine sehr heftige Absorption statt. Nach Zugabe der ersten Anilinmenge fehlte also nicht nur dem entstandenen Anilinomagnesiumsalz, sondern auch dem noch überschüssigen Methylmagnesiumjodid die Fähigkeit, Kohlendioxyd zu absorbiren. Dieselbe trat erst wieder auf, als auch die zweite Hälfte des Alkylmagnesiumhaloïds mit Anilin in Reaction gebracht wurde. Da die Alkylmagnesiumhaloïde ebenso wie die Aminomagnesiumsalze[1]) in freiem Zustande leicht Kohlendioxyd addiren, muss also angenommen werden, dass sie bei gleichzeitiger Anwesenheit sich gegenseitig an dieser Reaction hindern, also selbst mit einander eine Verbindung eingehen, entsprechend folgenden Gleichungen:

$$\text{I.}\quad C_6H_5.NH_2 + 2CH_3.MgJ = C_6H_5.NH.MgJ, CH_3.MgJ + CH_4;$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.NH.MgJ, CH_3.MgJ = 2C_6H_5.NH.MgJ + CH_4;$$

$$\text{III.}\quad C_6H_5.NH.MgJ + CO_2 = C_6H_5.NH.COOMgJ.$$

Analoge Vorgänge lassen sich auch bei anderen primären und secundären Aminen beobachten, so lange man bei gewöhnlicher Temperatur arbeitet. Ein Wasserstoffatom wird durch den Magnesiumhaloïdrest ersetzt. Das so entstehende Aminomagnesiumsalz addirt die äquimolekulare Menge Alkylmagnesiumhaloïd, wenn solches vorhanden ist, und es entsteht eine wenig reactive Verbindung, die sich mit einer neuen Menge des Amins zu reactivem Aminomagnesiumsalz und Kohlenwasserstoff umsetzt. Dass nicht gleich in der ersten Phase etwa bei den primären Aminen beide am Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome ersetzt werden, ergiebt sich daraus, dass beim Zutropfen der zweiten Menge des Amins genau ebenso wie mit der ersten Hälfte starke Methanentwickelung eintritt. Ueberdies zeigen die Arbeiten von Meunier[2]), sowie von Sudborough und Hibbert[3]), dass bei

[1]) Vergl. diese Berichte 37, 3979 [1904].

[2]) Compt. rend. 136, 758; Bull. soc. chim. [3] 29, 314.

[3]) Proc. chem. Soc. 20, 165; Chem. Centralbl. 1904, II, 421.

gewöhnlicher Temperatur nur ein Wasserstoffatom der primären Amine durch den Magnesiumrest vertreten wird.

Was die Constitution der in Rede stehenden Körper betrifft, so bildet sich die in der ersten Phase entstehende reactionsträge Doppelverbindung möglicher Weise so, dass eine Molekel Aminomagnesiumhaloïd an die Stelle der mit dem Alkylmagnesiumsalz verbundenen Aethermolekel tritt. Das würde darauf hinweisen, dass die Reactivität der magnesiumorganischen Verbindungen wesentlich von der complexiv gebundenen Aethermolekel abhängig ist und beim Ersatz des Aethers durch andere Verbindungen wie Anisol, Safrol, Chinolin, Alkoholate, Ammonium- und Carbonsäure-Salze erheblich modificirt wird. In diesem Falle könnte vielleicht in einer passenden Combination ein Mittel gefunden werden, Alkylmagnesiumverbindungen vor der Einwirkung bestimmter Agentien zu schützen, um später durch andersartige Bindung der schützenden Componente die Reactivität wieder herzustellen. In Verfolgung dieses Zwecks wurde zunächst die Einwirkung der magnesiumorganischen Verbindungen auf Ammoniumsalze, wie auf Chlor-, Brom- und Jod-Ammonium, studirt. Da sowohl freies Ammoniak wie trockne Halogenwasserstoffsäuren mit den Organomagnesiumverbindungen reagiren, so war die Frage zu stellen, ob nicht auch die Verbindungen der beiden genannten Substanzen, also die Ammoniumsalze, einer Umsetzung mit den Alkylmagnesiumsalzen fähig sind.

In der That stellte es sich heraus, dass sowohl die meisten Salze des Ammoniums, wie auch der Amine und Hydrazine durch magnesiumorganische Verbindungen völlig zersetzt werden können unter Bildung neuer interessanter Complexverbindungen. Fügt man beispielsweise zu einer Methylmagnesiumjodidlösung trocknen, feinpulvrigen Salmiak, so beginnt eine ruhige, gleichmässige Methanentwickelung. Der Salmiak verschwindet allmählich. An seine Stelle tritt ein farbloses Oel, das sich als Schicht zu Boden setzt, und nach einigen Stunden ist der Aether über derselben fast völlig von Alkylmagnesiumhaloïd befreit. Heftiger reagiren das Aethylmagnesiumbromid und das Aethylmagnesiumchlorid mit Salmiak, sodass eine Kühlung des Reactionsgemisches nöthig wird.

Beim Phenylmagnesiumbromid und beim Benzylmagnesiumchlorid[1]) ist die Reaction schwieriger zu erkennen, da hier nicht wie bei den

[1]) Hrn. Hell, welcher zur Zeit »nur eine Mittheilung von Zelinsky (diese Berichte 35, 2694 [1902]) und eine Notiz von Houben (diese Berichte 36, 3085 [1903])« über Benzylmagnesiumchlorid auffinden konnte, darf ich wohl darauf aufmerksam machen, dass die Darstellung dieser Verbindung schon früher, nämlich diese Berichte 35, 2519 [1902]), von Houben und Kesselkaul beschrieben worden ist.

Methyl- und Aethyl-Magnesiumsalzen flüchtige Kohlenwasserstoffe entstehen und demgemäss keine Gasentwickelung zu beobachten ist. Doch scheint auch hier die analoge Umsetzung vor sich zu gehen.

Der Verlauf der Reaction zwischen Chlorammonium und Methylmagnesiumjodid wird sich durch folgende Gleichung ausdrücken lassen, sofern bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet wird:

$$2\,CH_3MgJ + NH_4Cl = 2\,CH_4 + NH_2MgJ + MgJCl.$$

Arbeitet man bei höherer Temperatur, z. B. mit siedendem Anisol als Lösungsmittel, so kann, wie sich schon aus der Einwirkung der Alkylmagnesiumsalze auf Ammoniak und Aminbasen ergiebt, ein weiteres Wasserstoffatom substituirt werden, und man vermag dementsprechend mit um so kleineren Mengen Ammoniumsalz die Zersetzung der Organomagnesiumverbindungen zu bewirken. Die sich nebenher bildenden Magnesiumhaloïde scheinen mit den entsprechenden Aminomagnesiumsalzen zu Doppelverbindungen zusammenzutreten. Denn es bilden sich fast in allen Fällen Oele, ohne dass sich das Auskrystallisiren eines Salzes vom Typus der Magnesiumhaloïde beobachten liesse. Von Ammoniumsalzen wurden bis jetzt untersucht das Chlorid, Bromid und Jodid, ferner das Carbonat, Sulfat, Nitrat (hier scheidet sich mit Methylmagnesiumjodid ein festes Salz aus) und Persulfat, sowie das Chromat. Sie alle reagiren mit Ausnahme des Chromats sowohl mit Methylmagnesiumjodid wie mit Aethylmagnesium-Bromid oder -Jodid. Auch Phenylhydrazinchlorhydrat, Anilin-Chlorhydrat und -Nitrat reagiren mit den genannten Verbindungen. Es liegt also eine Reaction ziemlich allgemeiner Natur vor.

Dieselbe lässt sich mit Vortheil nach verschiedenen Richtungen verwenden. Zunächst gestattet sie, wie schon erwähnt, die Zersetzung magnesiumorganischer Verbindungen ohne Anwendung von Wasser. Dies liess sich bereits erproben bei einem Veresterungsverfahren [1]), das in der Umsetzung von Halogenmagnesiumalkoholaten mit Säurechloriden und Anhydriden besteht und in Kürze mitgetheilt werden soll. Weiterhin dürfte die so leicht und glatt vor sich gehende Umsetzung von Salmiak mit Alkylmagnesiumhaloïden die beste allgemeine Darstellungsweise der gesättigten Kohlenwasserstoffe vorstellen, die sich so direct absolut trocken und bei Verwendung hochsiedender Lösungsmittel bei Bereitung der Magnesiumhalogenalkyle auch frei von Aetherdämpfen gewinnen lassen. Schliesslich endlich ermöglicht die Reaction die Herstellung einer Reihe anorganischer Verbindungen, die zum Theil erhebliches Interesse beanspruchen. So hoffe ich, mit ihrer Hülfe im Ammoniak alle drei Wasserstoffatome durch Magnesiumhalogenreste ersetzen zu können.

[1]) D. R.-P. No. 162863 vom 8. December 1903.

Die Umsetzung von Halogenmagnesiumalkylen mit Ammoniumsalzen legte es nahe, zu untersuchen, wie sich nach dieser Richtung Salze des Tetraalkylammoniums und solche vom Typus des Pyridinjodmethylats verhalten würden. Dieser letzteren Untersuchungen bin ich zum Theil durch Freund überhoben worden, der inzwischen interessante Mittheilungen über die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Chinolin- und Phenylacridin Jodmethylat [1]) und die analog constituirten Cotarnin-, Hydrastinin- und Berberin-Salze [2]) machte.

Die weitere Untersuchung soll sich ausser auf die Salze der stickstoffhaltigen Basen auch auf Phosphonium- und Sulfonium-Salze und ähnliche Verbindungen erstrecken.

---

531. W. Mayer und B. Tollens: Ueber das Fucose-Phenylosazon.

(Eingegangen am 11. August 1905.)

In der Abhandlung von Müther und Tollens [3]) hat der Eine von uns sich der Ansicht von Votocek [4]), dass die Fucose die optische Antipode oder das Antilogon der Rhodeose ist, angeschlossen, und die einzige sich diesem Schlusse entgegenstellende Angabe, dass das Phenylosazon der Rhodeose bei 177.5° schmilzt, dasjenige der Fucose dagegen bei 158—159° schmelzen soll, für unwesentlich erklärt, weil Müther und Tollens bei der angegebenen Art des Arbeitens zwar zuerst ein bei ca. 155—156° schmelzendes Product erhalten haben, aus diesem jedoch durch Umkrystallisiren nicht das Osazon, sondern das bei 172° schmelzende Hydrazon.

Wir haben, um die Sache völlig zu klären, jetzt wieder Fucosazon hergestellt, und zwar nicht nach der früher angewandten, ursprünglich von E. Fischer für die Darstellung von Osazonen gegebenen, allgemeinen Vorschrift, nach welcher 1 g Zucker, 2 g salzsaures Phenylhydrazin und 20 g Wasser angewandt werden sollen, sondern nach der neuerdings von Votocek [5]) für die Darstellung von Fucosazon gegebenen Vorschrift, nach welcher auf 1 g Fucose

---

[1]) Diese Berichte 37, 4666 [1904].

[2]) Diese Berichte 36, 4257 [1903]; 37, 3334, 4673 [1904].

[3]) Diese Berichte 37, 311 [1904].

[4]) s. die Citate in der obigen Abhandlung.

[5]) Diese Berichte 37, 3860 [1904].

nicht 20 g Wasser, sondern 40 g Wasser (0.5 g Fucose auf 20 ccm Wasser) angewandt werden.

Hierbei machten wir wieder die Beobachtung, dass, nachdem sich die Materialien beim Erhitzen im Wasserbade gelöst hatten, sehr bald ein Niederschlag — offenbar das Hydrazon — sich zeigte; beim weiteren Erhitzen löste sich dieser wieder auf, und dann erschien ein neuer Niederschlag; nach 1¼ Stunde wurde das Erhitzen beendigt. Das braune abgeschiedene Product schmolz zuerst bei 175° und nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 177.5°, also dem von Votocek für das Rhodeosazon und Fucosazon angegebenen Punkte, und die Analyse gab die Zahlen des Fucosazons, $C_6H_{10}O_3(N_2H.C_6H_5)_2$.

Es ist somit erwiesen, dass das von Günther und Tollens ursprünglich erhaltene, damals nicht analysirte Product von gegen 159° Schmp. ebenso wie das von Müther und Tollens erhaltene Rohproduct von 158° Schmp., aus welchem die Genannten das bei 172° schmelzende Hydrazon gewonnen haben, ein Gemenge von Osazon und Hydrazon gewesen ist, welches sich beim Erwärmen von 1 g Fucose, Phenylhydrazinchlorhydrat etc. und nur 20 ccm Wasser in der gewöhnlich angewandten Zeit des Erhitzens (ca. ¾ Std.) nicht in reines Osazon hat umwandeln können. Mit 40 ccm Wasser und bei etwas längerem Erwärmen hat dagegen die Umwandlung stattgefunden.

Hierauf hat Hr. Mayer gleiche Gewichte Fucose-Osazon und -Hydrazon zusammen in 60-procentigen Alkohol gebracht, erwärmt, auskrystallisiren lassen und auf Thon abgetrocknet.

Der Schmelzpunkt dieses Productes war 158—159°, und folglich ist auch hierdurch erwiesen, dass das früher erhaltene Product ein Gemenge gewesen ist.

Somit schwindet das letzte Bedenken, welches man gegen den Zusammenhang von Fucose und Rhodeose als optische Antipoden oder Antiloga desselben Zuckers, $C_6H_{12}O_5$, hegen könnte [1]).

---

[1]) Zum Zweck der weiteren Untersuchung der Fucose hat Hr. Mayer grössere Mengen dieser Methylpentose dargestellt und u. a. systematisch ihr Verhalten bei der Destillation mit Salzsäure von 1.06 spec. Gewicht und der Fällung des entstandenen Methylfurfurols als Phloroglucid geprüft.

Hierbei hat sich gezeigt, dass die Fucose (bis zu 0.100 g) procentisch etwas weniger Phloroglucid liefert als die Rhamnose. s. Ellett u. Tollens, diese Berichte 38, 492 [1905].

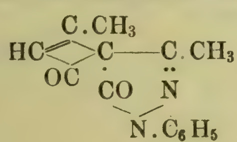
Die Resultate dieser Versuche sowie anderer über die aus Fucose mit Cyanwasserstoff entstehende Fucohexonsäure werden wir bald mittheilen.

532. R. Stollé: Ueber die Condensation von Acetessigester mit Phenyl-methyl-pyrazolon und die Einwirkungsproducte von Phenylhydrazin und Hydrazin auf Dehydracetsäure.

(Eingegangen am 14. August 1905.)

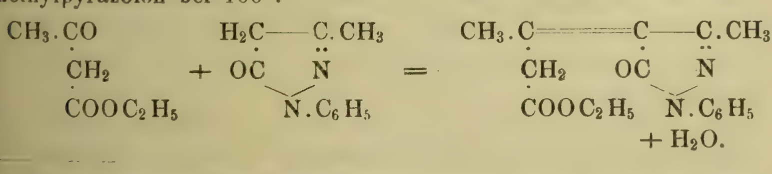
Bei der Einwirkung von aliphatischen Hydrazinen[1]) auf Acetessigester wurden unter gewissen Versuchsbedingungen statt der erwarteten Pyrazolone Körper gewonnen, deren Analyse erkennen liess, dass auf ein Molekül des Hydrazins zwei Moleküle Acetessigester in Reaction getreten waren, und zwar unter Austritt 1. von zwei Molekülen Wasser und einem Molekül Alkohol, und 2. von zwei Molekülen Wasser und zwei Molekülen Alkohol.

Knorr[2]) hat nun schon vor längerer Zeit durch Erhitzen von Acetessigester mit Phenylmethylpyrazolon auf 140° ein Product $C_{14}H_{12}N_2O_2$ vom Schmp. 145° erhalten, welches also durch Condensation von zwei Molekülen Acetessigester mit einem Molekül Phenylhydrazin unter Austritt von zwei Molekülen Wasser und zwei Molekülen Alkohol (dem eingangs unter 2. erwähnten Fall entsprechend) entstanden sein würde, und für welches er die Formel:



für die wahrscheinlichste hält.

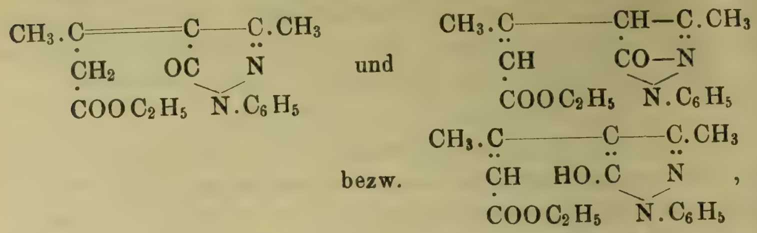
Lässt man aber je ein Molekül Phenylhydrazin auf zwei Moleküle Acetessigester bei Wasserbadtemperatur einwirken, so wird ein Condensationsproduct vom Schmp. 98° gewonnen, entstanden durch Austritt von zwei Molekülen Wasser und einem Molekül Alkohol (dem eingangs erwähnten Fall 1 entsprechend), daneben auch der Knorr'sche Körper vom Schmp. 145°. Der Erstere geht beim Erhitzen auf 140° unter Alkoholabspaltung in den Letzteren über und entsteht andererseits auch bei der Condensation von Acetessigester mit Phenylmethylpyrazolon bei 100°:



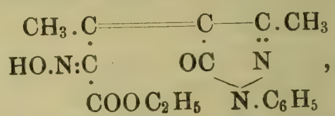
[1]) A. Busch, »Ueber Isobutylhydrazin und Diisobutylhydrazin«, Inaug.-Diss., Heidelberg 1904, und K. Koeck, »Ueber Tertiärbutylhydrazin und Ditertiärbutylhydrazin«, Inaug.-Diss., Heidelberg 1904.

[2]) Ann. d. Chem. 238, 182 [1887].

Das Condensationsproduct reagirt in den desmotropen Formen:

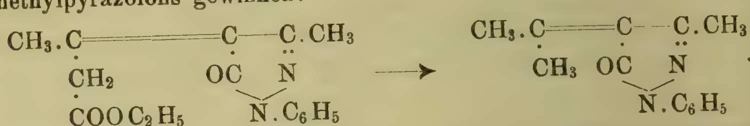


indem es einmal bei der Einwirkung von salpetriger Säure ein in Alkali lösliches, also Isonitrosoderivat,

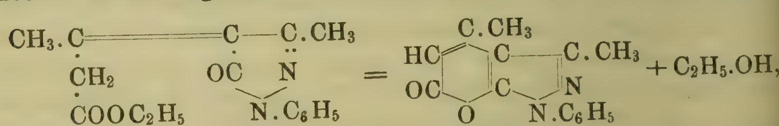


liefert, andererseits selbst in Alkali löslich ist und beim Erhitzen in ein δ-Lacton übergeht.

Wird der Ester vorsichtig mit kalter Natronlauge verseift, so lässt sich beim Ansäuern das Aceton-Condensationsproduct des Phenylmethylpyrazolons gewinnen:

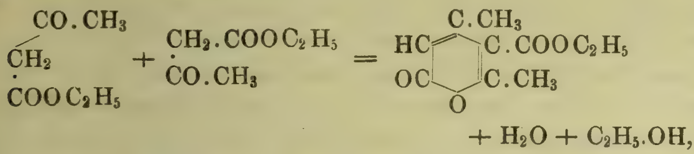


Was die weitere Condensation unter Alkoholaustritt zu dem Körper vom Schmp. 145° und die Constitution dieses anbelangt, so möchte ich der folgenden Formulirung den Vorzug geben:



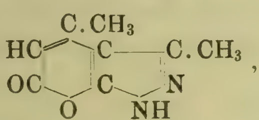
wonach also ein dem Mesitenlacton entsprechendes δ-Lacton vorliegt. Für diese Auffassung scheint mir auch die Beobachtung Knorr's: »Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 100°, ebenso beim Kochen mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung wird aus demselben Phenylmethylpyrazolon regenerirt«, zu sprechen. Ebenso lässt sich der Lactonring durch verdünnte Natronlauge in der Wärme aufspalten, wobei aus der angesäuerten Lösung wiederum Isopropylenphenylmethylpyrazolon gewonnen wird. Eine weitere Stütze für die Auffassung des Körpers $C_{14}H_{12}O_2N_2$ als Lacton dürfte das Studium der Einwirkung von Ammoniak ergeben, wobei die Bildung eines Lactams, entsprechend dem Uebergang von Isodehydracetsäureester in Carboxäthylpseudolutido-

styril und von Mesitenlacton in Mesitenlactam oder Pseudolutidostyril[1]), zu erwarten wäre. Andererseits liegt ein ganz ähnlicher Condensationsverlauf in der Bildung des Isodehydracetsäureesters[2]) aus zwei Molekülen Acetessigester vor,



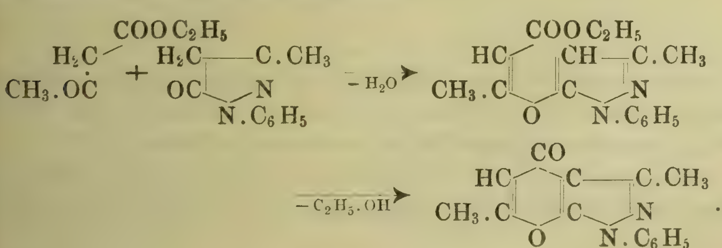
wie auch bei der Bildung von Mesityloxyd aus Isodehydracetsäure unter dem Einfluss überschüssiger Basen mit einer entsprechenden Wasserstoffwanderung zu rechnen ist.

Scholl[3]) hat in Knorr's Laboratorium bei der Einwirkung von Hydrazin auf überschüssigen Acetessigester ein Condensationsproduct $C_8H_8O_2N_2$ erhalten. Dieses entsteht ebenso beim Erwärmen äquivalenter Mengen Methylpyrazolon und Acetessigester[4]), ist auch von Wolff[5]) beim Erhitzen des Azins des Acetessigesters auf 170° erhalten worden und würde entsprechend als Lacton,



aufzufassen sein.

Bei den Erwägungen über die Constitution der durch Einwirkung von Acetessigester auf Phenylmethylpyrazolon entstehenden Körper war andererseits ein der Bildung der Dehydracetsäure[6]) entsprechender Reactionsverlauf zu berücksichtigen:



[1]) Ann. d. Chem. 259, 166 [1890]. [2]) Ann. d. Chem. 222, 1 [1884].

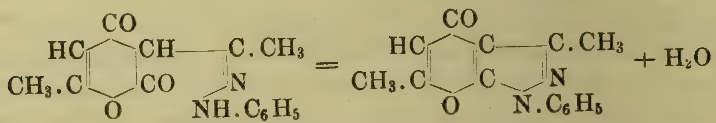
[3]) Ann. d. Chem. 279, 242 [1894].

[4]) P. Gutmann, »Ueber den Hydrazimonocarbonester«, Inaug.-Diss., Heidelberg 1903.

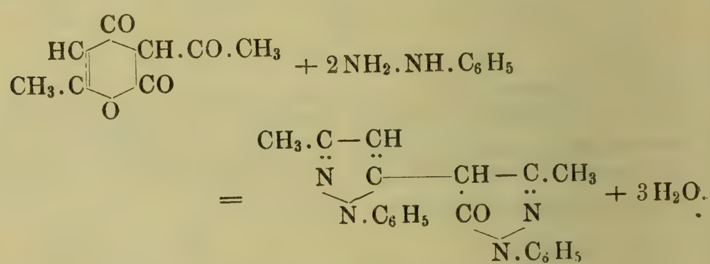
[5]) Diese Berichte 37, 2832 [1904]. [6]) Ann. d. Chem. 257, 261 [1890].

Abgesehen davon, dass mit diesen Formeln die Bildung von Isopropylenphenylmethylpyrazolon bei der Verseifung unvereinbar wäre, wird bei der Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf Dehydracetsäure ein Product gewonnen, welches zwar die gleiche Molekulargrösse und Zusammensetzung, $C_{14}H_{12}N_2O_2$, wie der Körper vom Schmp. 145°, aber durchaus verschiedene Eigenschaften besitzt.

Das Phenylhydrazon der Dehydracetsäure ist schon von Perkin[1]) dargestellt worden. Es lässt sich leicht durch Behandeln mit Salzsäure oder Acetylchlorid in einen Körper vom Schmp. 158° überführen, der, wie eben erwähnt, auch bei der Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf Dehydracetsäure wohl im Sinne der Gleichung:



sich bildet[2]). Im letzteren Fall entsteht daneben noch ein Product $C_{20}H_{18}ON_4$, bei welchem unter Aufspaltung des Dehydracetsäureringes zwei Moleküle Phenylhydrazin auf ein Molekül der Säure in Reaction getreten sind, unter Austritt dreier Moleküle Wasser:



Die Constitution des Körpers ist sichergestellt, da er sich als identisch erwies mit einer von E. Mohr[3]) durch Erhitzen von Phenylmethylpyrazolon auf etwa 250° gewonnenen Verbindung.

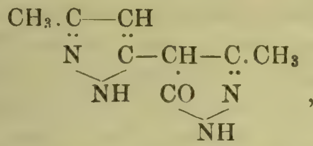
Es wurden auch die Producte der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Dehydracetsäure untersucht und festgestellt, dass neben

[1]) Diese Berichte 17, 1523 [1884]; vergl. auch Journ. chem. Soc. 51, 494 [1887] und diese Berichte 18, 219 [1885].

[2]) Ringschluss unter Mitwirkung der anderen Carbonylgruppe ist von vornherein nicht ausgeschlossen, sodass die Formel noch einer Bestätigung bedarf.

[3]) Diese Berichte 38, 2578 [1905].

dem Hydrazon unter Einwirkung zweier Moleküle Hydrazinhydrat auf ein Molekül Dehydracetsäure ein alkalilöslicher Körper,



entsteht. Das Hydrazon konnte als solches leicht durch die Benzylidenverbindung und durch den sich schon unter dem Einfluss geringer Säuremengen in der Wärme vollziehenden Uebergang in das Ketazin charakterisirt werden.

Experimenteller Theil.

Acetessigester-Condensationsproduct des Phenyl-methyl-pyrazolons.

Acetessigester ($2^1/_2$ Mol.) und Phenylhydrazin (1 Mol.) wurden zusammengegeben und nach Entfernung des sich nach und nach ausscheidenden Wassers mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Aus dem Reactionsproduct wurden durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol neben dem Lacton vom Schmp. 145° seidenglänzende, gelbe Nädelchen vom Schmp. 98° gewonnen. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, löslich in Ligroïn, kaum löslich in Wasser mit saurer Reaction. Leicht löslich in Alkalien und Ammoniak, löslich auch in kohlensauren Alkalien.

0.2658 g Sbst.: 0.6584 g CO_2, 0.1538 g H_2O. — 0.3232 g Sbst.: 0.7946 g CO_2, 0.1872 g H_2O. — 0.2182 g Sbst.: 18.2 ccm N (18.5°, 766 mm). — 0.3317 g Sbst.: 28 ccm N (14°, 749 mm).

$C_{16}H_{18}O_3N_2$.	Ber.	C 67.13,	H 6.29,	N 9.79.
	Gef.	» 67.56, 67.05,	» 6.43, 6.44,	» 9.66, 9.78.

Entsteht auch aus Phenylmethylpyrazolon beim Erwärmen mit Acetessigester auf nur 100°, aber auch so wird schon Lacton als Nebenproduct erhalten.

Wird Acetessigester-Phenyl-methyl-pyrazolon einige Zeit auf 150° erhitzt, so tritt Alkoholabspaltung (Jodoformreaction) ein und der Rückstand, aus Alkohol umkrystallisirt, zeigt den Schmp. 145° des Lactons $C_{[illegible]}H_{12}O_2N_2$[1]).

Zur Verseifung des Condensationsproductes wurde eine Probe desselben zunächst mehrere Stunden in der Kälte, dann kurze Zeit

[1]) Zeigt die von Knorr, Ann. d. Chem. 238, 182, angegebenen Eigenschaften. Siedet unter 13 mm Druck bei etwa 235°. Liefert bei der Verseifung mit verdünnter Natronlauge ebenfalls 1-Phenyl-3-methyl-4-isopropylen-5-pyrazolon.

auf dem Wasserbade mit 2-procentiger wässriger Natronlauge behandelt. Das mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Filtrat wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung durch Ausschütteln mit Sodalösung von durch weitergehende Spaltung entstandenem Phenylmethylpyrazolon befreit, dann eingedunstet. Der Rückstand krystallisirte aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 116°, die sich als identisch mit einem nach der Vorschrift von Knorr[1]) aus Aceton und Phenylmethylpyrazolon gewonnenen Präparat von 1-Phenyl-3-methyl-4-isopropylen-5-pyrazolon erwiesen.

Durch Behandeln des Acetessigester-Phenylmethylpyrazolons mit Natriumäthylat und Jodäthyl wurde das entsprechende Aethoxypyrazolderivat vom Schmp. 117° gewonnen. Glänzende, harte Prismen aus Alkohol, feine Nädelchen aus Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Aether und heissem Wasser, unlöslich in Alkalien und Säuren. Erleidet auch bei mehrstündigem Erhitzen auf 140° keine Veränderung. Zeigt die Pyrazolinreaction.

0.2666 g Sbst.: 0.6699 g CO_2, 0.1652 g H_2O. — 0.2074 g Sbst.: 17 ccm N (24°, 758 mm).

$C_{18}H_{22}O_3N_2$. Ber. C 68.78, H 7.00, N 8.91.
Gef. » 68.53, » 6.93, » 9.14.

Isonitrosoderivat des Acetessigester-Phenyl-methylpyrazolons.

Die alkoholische Lösung des Acetessigester-Condensationsproductes vom Schmp. 98° wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt und in eine wässrige Lösung von Natriumnitrit eingegossen. Die sich ausscheidenden orangerothen Flocken wurden aus Alkohol umkrystallisirt und so in feinen Nädelchen erhalten, die bei 190° sich zu verändern beginnen, bei etwa 198° unter Gasentwickelung schmelzen. Ziemlich schwer auch in heissem Alkohol, wenig in Aether und Benzol, nicht in Wasser löslich. Löslich in Alkalien und aus der Lösung durch Kohlensäure unverändert wieder ausfällbar.

0.1895 g Sbst.: 0.4226 g CO_2, 0.0911 g H_2O. — 0.2212 g Sbst.: 25.6 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{16}H_{17}O_4N_3$. Ber. C 60.95, H 5.39, N 13.33.
Gef. » 60.82, » 5.37, » 13.27.

Die Isonitrosoverbindung lieferte, in alkoholischer Lösung unter Kühlung mit alkoholischer Silbernitratlösung und vorsichtig mit Ammoniak versetzt, ein schwach gelb gefärbtes Silbersalz, aus welchem durch Behandeln mit warmer verdünnter Schwefelsäure, Aus-

[1]) Ann. d. Chem. 238, 180 [1887].

äthern und Krystallisation aus Alkohol das Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden konnte. Die Analysen ergaben Werthe, die annähernd mit den für eine Doppelverbindung des Silbersalzes mit Silbernitrat berechneten übereinstimmten.

0.2568 g Sbst.: 0.094 g Ag. — 0.1996 g Sbst.: 15.1 ccm N (22°, 758 mm). — 0.178 g Sbst.: 14.1 ccm N (21°, 756 mm).

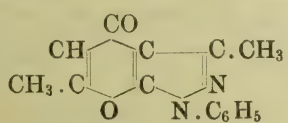
$C_{16}H_{16}O_4N_3Ag.AgNO_3$. Ber. Ag 36.47, N 9.45.
Gef. » 36.60, » 8.54, 8.96.

Aethyl-acetessigester und Phenyl-methyl-pyrazolon.

Das aus diesen durch Erhitzen auf 160° gewonnene Lacton krystallisirt in glänzenden, farblosen Nadeln vom Schmp. 142°. Leicht löslich in heissem, weniger in kaltem Alkohol, löslich in Aether, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien.

0.2286 g Sbst.: 0.5998 g CO_2, 0.1232 g H_2O. — 0.23 g Sbst.: 21.8 ccm N (23.5°, 753 mm).

$C_{16}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 71.64, H 5.97, N 10.44.
Gef. » 71.56, » 6.02, » 10.55.

Verbindung  .

Dehydracetsäurephenylhydrazon wurde mit viel trocknem Aether unter Zusatz von etwas Acetylchlorid am Rückflusskühler erwärmt, die filtrirte Lösung eingedunstet, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und durch Eingiessen in Sodalösung von unverändertem alkali- und alkalicarbonat-löslichem Phenylhydrazon befreit. Der unlösliche Antheil wurde aus Alkohol krystallisirt und so in feinen Nädelchen vom Schmp. 158° gewonnen. Entsprechend wird Wasserabspaltung aus dem Phenylhydrazon durch Erwärmen desselben in alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure erzielt.

Von der Dehydracetsäure ausgehend, wird der Oxypyrazolabkömmling durch längeres Erhitzen mit salzsaurem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung gewonnen und kann von dem auch bei Anwendung äquimolekularer Mengen als Nebenproduct entstehenden Pyrazylpyrazolon vom Schmp. 260° leicht in Folge seiner Unlöslichkeit in Alkalien und Alkalicarbonaten getrennt werden.

Das in ganz feinen Nadeln krystallisirende Condensationsproduct schmilzt bei 158°, löst sich leicht in Aether und heissem, weniger in kaltem Alkohol, etwas in heissem, kaum in kaltem Wasser und ist unlöslich in Säuren und Alkalien. Es gelang nicht, dasselbe durch

mehrstündiges Kochen mit überschüssigem, salzsaurem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung in das Pyrazylpyrazolon überzuführen.

0.1987 g Sbst.: 0.5098 g CO_2, 0.0764 g H_2O. — 0.2632 g Sbst.: 27.3 ccm N (20°, 745 mm).

$C_{14}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 70.00, H 5.00, N 11.66.
Gef. » 69.97, » 4.30, » 11.65.

Phenyl-methyl-pyrazyl-Phenyl-methyl-pyrazolon entsteht durch Einwirkung von zwei Mol.-Gew. salzsauren Phenylhydrazins auf ein Mol.-Gew. Dehydracetsäure unter Austritt dreier Mol.-Gew. Wasser und kann, da in Alkalien und in der Hitze in Alkalicarbonaten löslich, leicht von dem vorstehend beschriebenen Körper getrennt werden. Feine, weisse Nadeln vom Schmp. 260°. Die gefundenen Löslichkeitsverhältnisse stimmen mit den von E. Mohr[1]) angegebenen überein. Zeigt die Pyrazolinreaction. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird auch beim Kochen nicht reducirt; eine kalte Lösung des Körpers in Soda wird auf Zusatz von etwas Permanganat unter Trübung vorübergehend grün gefärbt, worauf fast unmittelbar unter Abscheidung weisser Flocken Entfärbung eintritt.

0.2302 g Sbst.: 0.6096 g CO_2, 0.1148 g H_2O. — 0.2398 g Sbst.: 35.7 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{20}H_{18}ON_4$. Ber. C 72.72, H 5.45, N 16.96.
Gef. » 72.22, » 5.57, » 16.99.

Liefert, in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Silbernitratlösung und vorsichtig mit Ammoniak versetzt, ein weisses Silbersalz.

0.1536 g Sbst.: 0.0365 g Ag.

$C_{20}H_{17}ON_4Ag$. Ber. Ag 24.71. Gef. Ag 23.76.

Dehydracetsäure-hydrazon.

Dehydracetsäure (1 Mol.) wird in alkoholischer Lösung mit Hydrazinhydrat (5/4 Mol.) versetzt, wobei Erwärmung eintritt. Die bei längerem Stehen sich ausscheidenden, schön weissen Krystalle werden aus Alkohol unter Zusatz von etwas Hydrazinhydrat umkrystallisirt. Feine, weisse Nädelchen, die erhitzt bei etwa 150° sich gelb zu färben beginnen, dann unter Rothfärbung nach und nach zusammenschrumpfen und bei 208° unter Gasentwickelung schmelzen. Löslich in Alkohol, heissem Wasser und verdünnten Säuren, kaum in Aether. Die saure Lösung des Hydrazons färbt sich beim Erhitzen unter Bildung des Ketazins gelbgrün. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird beim Erwärmen reducirt.

[1]) Diese Berichte 38, 2578 [1905].

0.1902 g Sbst.: 26.6 ccm N (21°, 760 mm).

$C_8H_{10}O_3N_2$. Ber. N 15.38. Gef. N 15.53.

Liefert beim Schütteln in salzsäurer Lösung mit Benzaldehyd die Benzylidenverbindung in kaum gefärbten Flocken, die aus Alkohol in feinen, gelbgrün gefärbten Nädelchen vom Schmp. 191° krystallisiren. Leicht in heissem, weniger in kaltem Alkohol, schwer in Aether, nicht in Wasser löslich.

0.2259 g Sbst.: 20.3 ccm N (13°, 749 mm).

$C_{15}H_{14}O_3N_2$. Ber. N 10.37. Gef. N 10.46.

Das

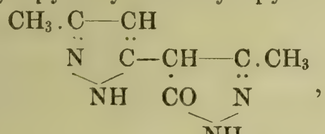
Ketazin

entsteht leicht als Nebenproduct bei der Darstellung des Dehydracetsäurehydrazons wie auch beim Erhitzen desselben mit verdünnten Säuren oder beim Kochen von Dehydracetsäure mit salzsaurem Hydrazin in alkoholischer Lösung. Krystallisirt aus Eisessig in glänzend gelbgrün gefärbten Nädelchen vom Schmp. 265°, die auch in heissem Alkohol schwer, in Aether, Wasser und verdünnten Säuren nicht löslich sind.

0.1322 g Sbst.: 0.2808 g CO_2, 0.0521 g H_2O. — 0.1945 g Sbst.: 14.6 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{16}H_{14}O_6N_2$. Ber. C 58.18, H 4.24, N 8.48.
Gef. » 57.93, » 4.51, » 8.56.

Methyl-pyrazyl-Methyl-pyrazolon,



entsteht neben Dehydracetsäurehydrazon bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Dehydracetsäure, zumal wenn Ersteres im Ueberschuss zur Anwendung gelangt. Kleine Krystalle vom Schmp, 260°, löslich in Alkohol und in heissem, weniger in kaltem Wasser mit saurer Reaction, kaum in Aether. Wird aus der Lösung in Alkalien und Alkalicarbonaten auf Zusatz von Säure wieder ausgefällt, löst sich aber wieder, wenn auch bedeutend schwerer, in einem Ueberschuss der Letzteren. Die Lösung in Säuren giebt auf Zusatz von Natriumnitrit einen gelben Niederschlag, mit Benzaldehyd geschüttelt, dagegen kein Condensationsproduct. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird nicht reducirt.

0.273 g Sbst.: 0.5401 g CO_2, 0.1321 g H_2O. — 0.204 g Sbst.: 56 ccm N (19°, 761 mm).

$C_8H_{10}ON_4$. Ber. C 53.93, H 5.61, N 31.45.
Gef. » 53.95, » 5.41, » 31.60.

Die wässrig-alkoholische Lösung giebt, mit Silbernitrat und überschüssigem Ammoniak versetzt und aufgekocht, einen Niederschlag, der ausgewaschen und getrocknet bei der Analyse nur annähernd auf das Silbersalz stimmenden Silbergehalt ergab.

0.2035 g Sbst.: 0.0738 g Ag.

$C_8H_9ON_4Ag$. Ber. Ag 37.89. Gef. Ag 36.26.

Bei Ausführung der vorstehenden Versuche bin ich von den Herren Dr. A. Busch und Dr. A. Weindel auf das beste unterstützt worden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

533. R. Stoermer und O. Kippe: Der Verlauf der Claisen'schen Zimmtsäuresynthese.

(Eingegangen am 14. August 1905.)

R. Stoermer und Kippe haben vor kurzem[1]) gelegentlich der Mittheilung der Phenoxyzimmtsäuresynthese eine Vermuthung über den Verlauf der Claisen'schen Zimmtsäureestersynthese ausgesprochen, die darauf hinauslief, dass schon während des Verlaufs der Reaction zwischen Benzaldehyd, Essigester und Natrium sich das gesammte Natriumhydroxyd aus dem intermediär anzunehmenden Natrium-phenyl-β-milchsäureester, $C_6H_5.CH(ONa).CH_2.COOC_2H_5$, abspalte. Diese Ansicht ist neuerdings von A. Michael[2]) auf Grund älterer, bereits vor 5 Jahren von ihm publicirter Anschauungen, bekämpft worden. Michael hatte schon früher[3]) nachgewiesen, dass Phenyl-β-milchsäureester selbst dabei intermediär nicht entsteht, da nach Behandlung des Reactionsproductes mit Säure der Zimmtsäureester schon im nicht destillirten Rohproduct vorhanden war, und nimmt an, dass das entstandene natriumhaltige Product durch Zusammenbringen mit viel Wasser in Natriumhydroxyd und Zimmtsäureester zerfallen würde, eine Annahme, die nach unserer Meinung offenbar unhaltbar ist, und die wir allein in unserer ersten Mittheilung haben anfechten wollen. Uns erschien ein solcher Zerfall von vornherein wenig wahrscheinlich, denn ein solches Product, $C_6H_5.CH(ONa).CH_2.COOC_2H_5$, könnte durch Wasser wohl nicht anders als hydrolytisch gespalten werden

---

[1]) Diese Berichte 38, 1955 [1905]. [2]) Diese Berichte 38, 2523 [1905].
[3]) Diese Berichte 33, 3769 [1900].

in Natriumhydroxyd und $C_6H_5.CH(OH).CH_2.COOC_2H_5$, da, soviel uns bekannt, bisher kaum ein Fall vorliegen dürfte, in welchem ein solches Alkoholat durch blosse Berührung mit Wasser in ein ungesättigtes System übergeht.

Wir erbringen im Folgenden den Beweis, dass die von uns vertretene Annahme, nämlich die Abspaltung von Natriumhydroxyd während des Verlaufs der Condensation, die richtige ist.

Wenn wir bei der Einwirkung von Natrium auf Benzaldehyd und Phenoxyessigester nach Behandlung des Rohproductes mit Säure und Wasser das Salz einer Oxysäure, $C_6H_5.CH(OH).CH(OC_6H_5).COONa$, isoliren konnten, so schlossen wir daraus, dass es entstanden sein müsse durch die verseifende Wirkung des während der Condensation theilweise abgelösten Natriumhydrats, und dass auch bei der Claisen-schen Synthese ein ebensolches Zwischenproduct auftreten müsse, nur dass man seiner hier nicht mehr habhaft werden könne, weil die Verhältnisse für die Abspaltung hier günstiger lägen, und dass das frei werdende Aetzalkali den überschüssigen Essigester verseifen dürfte.

Wir haben zur weiteren Bestätigung unserer Meinung beide Synthesen wiederholt ausgeführt und die dabei entstehenden Producte unter sorgfältigem Ausschluss von Wasser von einander getrennt und untersucht. Stellt man die Claisen'sche Synthese genau nach Claisen's Angaben an (wir nahmen das 10-fache der berechneten Menge Essigester), saugt das dabei sich ausscheidende bräunliche Salz nach 3—12-stündigem Stehen unter Ausschluss von Feuchtigkeit ab und wäscht es wiederholt mit wasserfreiem Aether, so enthält das Filtrat nach dem Verdunsten des Aethers und überschüssigen Essigesters neben etwas Vorlauf direct viel reinen Zimmtsäureester, und zwar in derselben Ausbeute, die Claisen bei der Gesammtverarbeitung des Reactionsproductes mit Wasser und Säure erhielt, nämlich mindestens 100 pCt. des angewandten Benzaldehyds (Claisen 100—110 pCt.)[1]).

Schon diese Thatsache allein, dass ohne Berücksichtigung des entstandenen Salzniederschlages die Menge des Zimmtsäureesters ebenso gross ist, wie sie nach Claisen's Verfahren überhaupt erreichbar ist, beweist, dass eben in dem Niederschlag keine Natriumverbindung des intermediär anzunehmenden Phenyl-β-milchsäureesters mehr vorliegen kann. In der That besteht das nicht hygroskopische, zurückbleibende Salz durchschnittlich zu fast 80 pCt. aus essigsaurem Natrium neben Harz und zimmtsaurem Natrium, das bei früheren Versuchen offenbar übersehen wurde. Fast genau so verhält es sich bei der Synthese des Phenoxyzimmtsäureesters, nur dass hier die

[1]) Diese Berichte 23, 978 [1890].

ätherische Lösung noch Natriumverbindungen gelöst enthält, die durch wasserfreien Petroläther entfernt werden müssen. Danach lässt sich in der Petrolätherlösung auch sofort reiner Phenoxyzimmtsäureester nachweisen, ohne dass das ursprüngliche Reactionsproduct mit Wasser zusammengebracht worden wäre. Das hierbei ausgeschiedene Salz verhält sich insofern etwas anders, als es hygroskopisch ist und weniger Natrium enthält, als man für $C_6H_5.CH(ONa).CH(OC_6H_5).COONa$ erwartet; sein Natriumgehalt entspricht einem Gemisch oder einer Verbindung von

$$C_6H_5.CH(ONa).CH(OC_6H_5).COONa + C_6H_5.CH(ONa).CH(OC_6H_5).COOC_2H_5,$$

die aber beim Auflösen in Wasser keine nennenswerthen Mengen von Phenoxyzimmtsäure mehr liefert. Diese Verhältnisse bedürfen aber noch genauerer Untersuchung.

Lässt man metallisches Natrium auf den leicht erhältlichen, gut krystallisirenden Ester $C_6H_5.CH(OH).CH(OC_6H_5).COOC_2H_5$[1]) in absolutätherischer Lösung einwirken, so erhält man unter Wasserstoffentwickelung ein weisses Salz, das ganz die Eigenschaften des obigen Gemisches zeigt. Die von dem Salz unter Ausschluss von Feuchtigkeit abgesogene, ätherische Lösung enthält reinen Phenoxyzimmtsäureester.

Aus diesen Thatsachen folgt mit Sicherheit, dass ohne Hinzubringen von Wasser oder Säure schon während des Verlaufs der Condensation und während der Einwirkung des metallischen Natriums auf den α-Phenoxy-β-phenyl-β-milchsäureester Natriumhydroxyd abgespalten wird, das dann sofort auf den betreffenden leichter verseifbaren Ester verseifend einwirkt, genau, wie wir es in der von Michael angefochtenen Mittheilung vorhergesagt haben.

Es liess sich auch voraussehen, dass, wenn bei der Claisen-schen Zimmtsäuresynthese die Menge des Essigesters, der ja theilweise als Verdünnungsmittel dient, verringert würde, auch mehr des entstandenen Zimmtsäureesters der Verseifung anheimfallen würde. Nimmt man nur die berechnete Menge Essigester, so enthält das ausfallende Salz recht beträchtliche Mengen zimmtsauren Natriums, wie der unten mitgetheilte Versuch (V) beweist.

Experimentelles.

Im Folgenden führen wir einige der verschiedenen, von uns angestellten Versuche an.

I. 2.3 g Natrium wurden in 88 g (statt 8.8 g) mit Eis gekühlten, reinsten Essigesters gepresst und allmählich mit 10.6 g destillirtem

[1]) Der Ester lässt sich im Vacuum nur theilweise unzersetzt destilliren: die Producte der Zersetzung sind Benzaldehyd und Phenoxyessigester, kein Phenoxyzimmtsäureester.

Benzaldehyd versetzt. Nach dreistündigem Stehen wurde das ausgeschiedene Salz abgesogen, wiederholt mit wasserfreiem Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet. Erhalten 10.5 g. Die ätherische Lösung lieferte nach dem vorsichtigen Abdestilliren des Aethers und Essigesters bei der Destillation etwas Vorlauf, jedenfalls aus den Producten der Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat auf Benzaldehyd bestehend, und dann 10.9 g reinen Zimmtsäureester vom Siedepunkt 260—264°. 10 g des erhaltenen Salzes wurden in Wasser gelöst, wobei sich eine braune Harzmasse ausschied (0.6 g); beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fiel etwas Zimmtsäure aus (0.9 g = 1.0 g Natriumcinnamat). Die mit Kalilauge wieder versetzte Lösung wurde zur Trockne verdampft und dann mit concentrirter Schwefelsäure destillirt, wobei 5.8 g Essigsäure (= 7.9 g Natriumacetat) vom richtigen Siedepunkt gewonnen wurden. Dabei schieden sich noch geringe Mengen von Zimmtsäure aus. Die Essigsäure wurde in üblicher Weise identificirt (Ester, Kakodylreaction).

Die wässrige Lösung des obigen Salzes (10 g) reagirt schwach alkalisch. Bei Gegenwart von Phenolphtaleïn wurden 4.2 ccm $^{n}/_{10}$-Schwefelsäure verbraucht, entsprechend 0.017 g Natriumhydroxyd. Es sind also nur sehr geringe Mengen von mit Wasser zerfallenden Natriumverbindungen des Benzaldehyds, Benzylalkohols u. s. w. zugegen.

II. Dieselben Mengen wie oben ergaben 10.1 g trocknes Salz und 10.5 g Zimmtsäureester.

III. Dieselben Mengen Natrium, Benzaldehyd und Essigester werden in Reaction gebracht und das Gemisch über Nacht stehen gelassen. Erhalten 10.5 g Salz und 10.4 g Zimmtsäureester. Aus 10 g des Salzes wurden erhalten 1.1 g Zimmtsäure = 1.3 g Natriumcinnamat, 5.5 g Essigsäure = 7.5 g Natriumacetat, 0.6 g unlösliches Harz.

IV. 150 g Essigester (die reichlich 5-fache Menge), 6.9 g Natrium und 31.8 g Benzaldehyd ergaben nach 12-stündigem Stehen 33 g Zimmtsäureester und 31.5 g Salz. Die Menge der in Letzterem enthaltenen Zimmtsäure war nicht grösser als früher, die der Essigsäure ebenso gross.

V. 2.3 g Natriumdraht wurden mit 75 g wasserfreiem Aether übergossen und mit einem Gemisch von 8.8 g Essigester (1 Mol.) und 10.6 g Benzaldehyd in Reaction gebracht. Nach mehrstündigem Stehen wurde das ausgeschiedene Salz wie vorher behandelt und ergab nach dem Lösen in Wasser und Ansäuern 6.1 g Zimmtsäure.

Die Untersuchung der Producte bei der Phenoxyzimmtsäureestersynthese wird später von dem Einen von uns und Hrn. stud. Asser, der dieselben bearbeitet, eingehender mitgetheilt werden.

Wenn wir als Grund für den etwas verschiedenen Verlauf der Claisen'schen Zimmtsäure- und unserer Phenoxyzimmtsäure-Synthese gewisse stereochemische Gründe anführten, die Michael als »sehr

zweifelhafte Speculationen« bezeichnet, so wollen wir das einstweilen ruhig dahingestellt sein lassen. Es spricht manches für die Richtigkeit dieser Annahme, manches auch, wie wir uns auch ohne den Hinweis Michael's auf seine Arbeiten bewusst sind, dagegen. Wir haben übrigens diese Anschauung ausdrücklich als einen von verschiedenen Gründen bezeichnet, die die Ursache für die leichtere Abspaltung von Natriumhydrat bei der Claisen'schen Synthese sein könnten. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Rostock und Berlin, August 1905.

---

534. Ludwig Wolff: Ueber das Azin des Acetessigesters.

[Mitbearbeitet von H. Kopitzsch.]

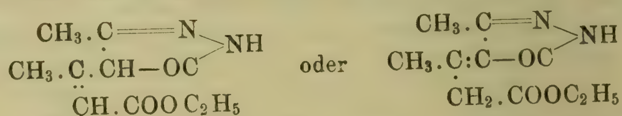
(Eingegangen am 15. August 1905.)

Vor Jahresfrist habe ich gezeigt[1]), dass entgegen der früheren Annahme Acetessigester sich mittels Hydrazin in das Azin überführen lässt. Die grosse Reactionsfähigkeit verdankt dieser Körper seiner Neigung, in Methylpyrazolon und Acetessigester zu zerfallen, die dann je nach den Versuchsbedingungen in verschiedener Weise auf einander einwirken können.

Das Azin wird beim Kochen mit Wasser oder verdünntem Alkohol nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{20}O_4N_2 = C_{10}H_{14}O_3N_2 + C_2H_5.OH$$

in einen Ester (Schmp. 186°) zersetzt, der auch direct aus Methylpyrazolon und Acetessigester gewonnen werden kann. Da nach Knorr's Untersuchungen[2]) die Pyrazolone sich in Stellung 4 mit Aldehyden und Ketonen unter Abspaltung von Wasser condensiren, so wird man dem Ester die folgende Constitution zusprechen dürfen:



Andererseits verwandelt sich das Azin bei 170° nach der Gleichung:

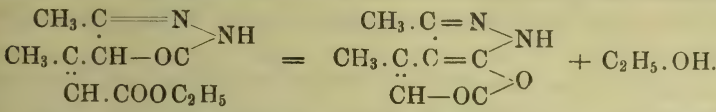
$$C_{12}H_{20}O_4N_2 = C_8H_8O_2N_2 + 2C_2H_5.OH$$

in ein bei 246° schmelzendes Product, welches auch entsteht, wenn man den Ester zum Schmelzen erhitzt.

---

[1]) Diese Berichte 37, 2827 [1904]. [2]) Ann. d. Chem. 238, 179.

Letztere Bildungsweise und das Verhalten der Substanz (Schmp. 246°) gegen kalte Natronlauge machen es ausserordentlich wahrscheinlich, dass dem Körper die Constitution eines δ-Lactons zukommt, dessen Entstehen aus dem Ester folgendermaassen zu formuliren ist:



Das Lacton lässt sich auch durch Erhitzen molekularer Mengen von Methylpyrazolon und Acetessigester auf 180° darstellen, nach einer Reaction, welche Knorr[1]) zuerst bei der Condensation vom 1-Phenyl-3-methylpyrazolon mit Acetessigester beobachtet hat; das von Knorr erhaltene Product würde nach obiger Auffassung das γ-Phenylderivat des Lactons sein.

Kalte Natronlauge spaltet das Lacton (Schmp. 246°) auf zur zugehörigen Carbonsäure des Isopropylenmethylpyrazolons (Schmp. 145°), welche schon durch Wasser von 60—70° oder beim Schmelzen in Kohlensäure und Isopropylenmethylpyrazolon zerfällt. Kochende Natronlauge dagegen zersetzt die Säure wie auch das Lacton in Methylpyrazolon.

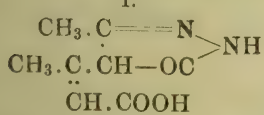
Eine mit dieser Säure isomere Carbonsäure des Isopropylenmethylpyrazolons (Schmp. 131°) entsteht bei der Einwirkung von kalter Natronlauge auf das Azin:

$$C_{12}H_{20}O_4N_2 + H_2O = C_8H_{10}O_3N_2 + 2\,C_2H_5.OH.$$

Sie spaltet ebenfalls beim Schmelzen Kohlensäure ab unter Bildung des Isopropylenmethylpyrazolons, ist aber etwas beständiger und verhält sich auch sonst anders als das Isomere: Kochende Natronlauge ist ohne Einwirkung, kochendes Wasser führt sie in Methylpyrazolon über.

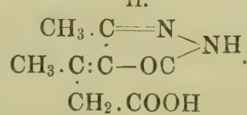
Die Ursache der Isomerie beider Carbonsäuren des Isopropylenmethylpyrazolons ist bisher mit Sicherheit nicht ermittelt; sie kann in der verschiedenen Lage der Doppelbindung oder räumlicher Anordnung gesucht werden. Bis jetzt bevorzuge ich erstere Auffassung, welche in den Formeln zum Ausdruck kommt:

I.



und

II.



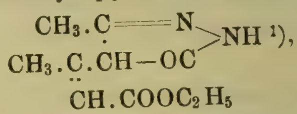
Dieselbe Frage wirft sich auch auf bezüglich der Constitution des durch Abspaltung von Kohlensäure aus beiden Säuren erhältlichen

[1]) Ann. d. Chem. 238, 182.

Isopropylenmethylpyrazolons, zumal sich Letzteres in kalter Natronlauge sehr leicht löst, ja schon von kalter Sodalösung, wenn auch schwieriger, aufgenommen wird. Wenn die Verbindung analog Formel II constituirt wäre, dann müsste bei der Salzbildung eine Umlagerung eintreten, denn das Imidwasserstoffatom besitzt keine sauren Eigenschaften.

Ich habe zum Vergleich das Condensationsproduct von 1 Mol.-Gew. Acetylaceton und 2 Mol.-Gew. Methylpyrazolon darstellen lassen und mich überzeugt, dass diese Verbindung in Natronlauge unlöslich ist.

Isopropylen-methyl-pyrazolon-carbonsäureester,

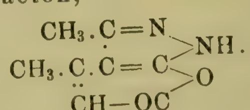


entsteht neben Methylpyrazolon, wenn man molekulare Mengen des Azins des Acetessigesters mit verdünntem Ammoniak zusammen stehen lässt, bis vollständige Lösung eingetreten ist; bei Zusatz der berechneten Menge Salzsäure fällt der Ester aus. Er bildet sich ferner beim Kochen des Azins mit 50-proc. Alkohol und wird am besten durch Einwirkung von 4 Theilen Methylpyrazolon, 6 Theilen Acetessigester, 1.6 Theilen Natriumhydroxyd, gelöst in 70 Theilen Wasser, erhalten; die Lösung scheidet, nachdem sie einige Stunden bei jener Temperatur sich überlassen blieb, beim Ansäuern den Ester aus.

Er krystallisirt aus heissem, verdünntem Alkohol in Form einer kleinkörnigen, weissen Masse, welche in Alkohol und Aether schwer löslich ist, von kohlensaurem Natrium leicht, etwas weniger leicht von verdünnter Salzsäure aufgenommen wird und eine rothe Eisenchloridreaction giebt.

$C_{10}H_{14}O_3N_2$. Ber. C 57.14, H 6.65, N 13.39.
Gef. » 56.83, » 6.92, » 13.36.

Die durch Verseifung des Esters erhältliche Säure bedarf noch einer eingehenderen Untersuchung. Der Ester hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Bei raschem Erhitzen zersetzt er sich bei etwa 180° unter Abgabe von Alkohol und verwandelt sich dabei in das im Folgenden beschriebene Lacton,



[1]) Die Lage der Doppelbindung in der Seitenkette ist experimentell nicht sicher ermittelt.

Dieses Lacton bildet sich auch in berechneter Menge beim Erhitzen des Azins des Acetessigesters auf 160—180° bis zur Beendigung der Gasentwickelung:

$$C_{12}H_{20}O_4N_2 = C_8H_8O_2N_2 + 2\,C_2H_5.OH.$$

Es entsteht ferner beim Erhitzen molekularer Mengen von Methylpyrazolon und Acetessigester auf 160—180° und ist auf ähnliche Weise schon von Knorr und Scholl[1]), dann von Rosengarten[1]) und Gutmann[2]) erhalten worden.

Das aus heissem Alkohol umkrystallisirte Product bildet farblose Täfelchen oder Prismen zum Schmp. 246°.

$C_8H_8O_2N_2$. Ber. C 58.53, H 4.87, N 17.07.
Gef. » 58.80, » 5.10, » 17.10.

Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht löslich in concentrirter Salzsäure und wird daraus unverändert als Gallerte gefällt, die sich bald in Nädelchen umwandelt. Nicht löslich in Soda, wird sie dagegen von Natronlauge leicht aufgenommen und beim sofortigen Ansäuern unverändert zunächst als Gallerte ausgeschieden. Die Untersuchung der Einwirkungsproducte von Brom und Ammoniak auf das Lacton ist noch nicht völlig abgeschlossen. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Natronlauge wird die Verbindung in Methylpyrazolon, Aceton und Kohlensäure zerlegt.

Kalte Natronlauge spaltet sie dagegen auf nach der Gleichung

$$C_8H_8O_2N_2 + H_2O = C_8H_{10}O_3N_2$$

zu der entsprechenden Säure, der

Carbonsäure des Isopropylen-methyl-pyrazolons,

```
     CH3.C═══N
              >NH
CH3.C : C — OC
     CH2.COOH
```

[3]) (Schmp. 145°).

Zur Gewinnung dieser Substanz wurden 6 g Lacton in 36 ccm 10-procentiger kalter Natronlauge gelöst und nach Verlauf von 12—15 Stunden unter guter Kühlung mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt. Die ausgeschiedene Menge Säure erwies sich zufolge der Analyse als rein.

$C_8H_{10}O_3N_2$. Ber. C 52.74, H 5.48, N 15.4.
Gef. » 52.32, » 5.90, » 15.4.

Sie lässt sich nicht scharf titriren und braucht etwa $1\frac{1}{4}$ Mol.-Gew. Natriumhydroxyd (Ind. Phenolphtaleïn). Schwer löslich in Wasser, Aether und Alkohol, leicht löslich in kohlensaurem Natrium und 10-

[1]) Ann. d. Chem. 279, 242. [2]) Dissertation, Heidelberg 1903.
[3]) Siehe Note 1, S. 3038.

procentiger Salzsäure. Tiefrothe Eisenchloridreaction. Gegen kochende 10-procentige Natronlauge verhält sie sich analog dem Lacton, d. h. sie wird in Methylpyrazolon, Aceton und Kohlensäure zersetzt. Die Säure spaltet ausserordentlich leicht Kohlensäure ab unter Bildung von Isopropylen-methyl-pyrazolon, sodass man bei der Schmelzpunktbestimmung den Schmelzpunkt dieser Substanz (etwa 220°) beobachtet. Taucht man aber das Schmelzröhrchen direct in ein Bad von 140° und erhitzt höher, so geht die Säure bei 145° rasch hoch unter Abscheidung von Krystallen vom Schmp. 220°.

Dieselbe Umwandelung in Isopropylenmethylpyrazolon und Kohlensäure erleidet die Säure auch beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol auf 60—70°. Diese Reaction verläuft nahezu quantitativ.

Carbonsäure des Isopropylen-methyl-pyrazolons,

$$\begin{array}{l} CH_3.C{=\!=}N \\ CH_3.C.CH.OC \\ \quad\ \ CH.COOH \end{array} > NH$$ [1], (Schmp. 131°).

Diese Säure bildet sich nach der Gleichung

$$C_{12}H_{20}O_4N_2 + H_2O = C_8H_{10}O_3N_2 + 2C_2H_5.OH,$$

wenn man das Azin des Acetessigesters mit kalter, 10-procentiger Natronlauge 10—12 Stunden stehen lässt und die gut gekühlte Lösung mit Salzsäure ausfällt. Ausbeute 83 pCt. der Theorie. Aus viel Alkohol von 60° krystallisirt sie in büschelförmig vereinigten Nädelchen, die bei 131°, bei raschem Erhitzen bei 136°, unter Kohlensäureentwickelung schmelzen und wieder erstarren.

$C_8H_{10}O_3N_2$. Ber. C 52.74, H 5.48, N 15.4.
Gef. » 52.43, » 5.60, » 15.5.

Die Säure giebt bei der Titration mit $^n/_{10}$-Natronlauge keinen scharfen Farbumschlag (Ind. Phenolphtaleïn) und braucht etwa 1³/₄ Mol.-Gew. Natriumhydroxyd; sie ist also etwas stärker als die soeben beschriebene isomere Säure (Schmp. 145°).

Sie giebt rothe Eisenchloridreaction, löst sich schwer in Wasser, Aether, Alkohol und Chloroform, ziemlich schwer in verdünnter Salzsäure.

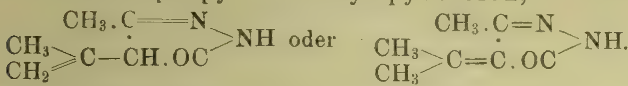
Sie ist etwas beständiger als ihr Isomeres (Schmp. 145°) und zeigt mit diesem nur insofern Analogie, als sie ebenfalls beim Schmelzen in Kohlensäure und Isopropylen-methyl-pyrazolon (Schmp. 223—224°) zerfällt; daneben entsteht noch eine firnissartige Substanz.

Die Säure wird bei viertelstündigem Kochen mit 10-procentiger Natronlauge nicht zersetzt und giebt auch beim Erwärmen mit Wasser

[1]) Siehe Note 1, S. 3038.

auf 60° kaum Kohlensäure ab. Kochendes Wasser spaltet sie aber in Methyl-pyrazolon, Aceton und Kohlensäure.

Isopropylen-methyl-pyrazolon,



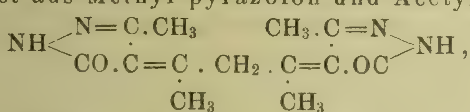
Wie ich bereits erwähnt habe, entsteht diese Substanz beim Schmelzen der beiden Carbonsäuren des Isopropylenmethylpyrazolons (Schmp. 145° und 131°) und beim Erwärmen der Ersteren mit Wasser auf 60—70°.

Sie kann in einfacherer Weise durch 12—15-stündige Einwirkung von Aceton auf eine kalte Lösung von Methylpyrazolon in kohlensaurem Natrium erhalten werden und fällt bei Zusatz von Essigsäure aus. Die auf den verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindungen sind genau verglichen und auch durch Stickstoffbestimmungen identificirt worden. Das Isopropylenmethylpyrazol krystallisirt ans heissem, verdünntem Alkohol in farblosen Prismen, welche bei 223—224° schmelzen und rothe Eisenchloridreaction geben.

$C_7H_{10}ON_2$. Ber. C 60.9, H 7.24, N 20.3.
Gef. » 60.8, » 7.63, » 20.4, 20.3, 20.24.

Schwer löslich in Alkohol und Aether und heissem Wasser, etwas leichter in kalter Sodalösung, leicht löslich in Natronlauge.

Product aus Methyl-pyrazolon und Acetylaceton,



wurde durch einstündiges Kochen von 1 Th. Methylpyrazolon mit 2 Th. Acetylaceton dargestellt; die ausgeschiedenen Krystalle schmelzen nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bei 206° unter langsamer Gasentwickelung.

$C_{13}H_{16}O_2N_4$. Ber. C 60.00, H 6.14, N 21.54.
Gef. » 59.61, » 6.15, » 21.60.

Die Verbindung löst sich schwer in Wasser, Alkohol, Aether, leicht in concentrirter Salzsäure und wird daraus durch Wasser gefällt. Im Gegensatz zu Isopropylenmethylpyrazolon giebt sie keine Eisenchloridreaction und ist in Natronlauge unlöslich. Kochendes Wasser spaltet sie in die Componenten, und kochende Natronlauge nimmt sie sehr langsam mit tiefrother Farbe auf.

Jena, August 1905.

535. Wilhelm Koenigs und Karl Bernhart: Ueber die Reduction des β-Aethyl-γ-methyl-pyridins (oder β-Collidins) durch Natrium und Alkohol.

(Eingegangen am 12. August 1905.)

Oechsner de Coninck[1]) hat das sogen. β-Collidin in den Gemischen von Pyridin- und Chinolin-Basen aufgefunden, welche bei der Destillation von Cinchonin, sowie von Brucin mit Alkali entstehen, und er hat das β-Collidin als β-Aethyl-γ-methylpyridin erkannt. Koenigs[2]) hat dann später dieselbe Base erhalten durch Erhitzen von Merochinen mit Sublimat und verdünnter Salzsäure auf 250—260°. Oechsner de Coninck hat das β-Collidin auch schon mit Natrium und Alkohol reducirt und so ein Hexahydroderivat gewonnen, welches von ihm aber nicht eingehender untersucht wurde.

Nachdem wir beobachtet hatten, dass das Product, welches man durch Reduction von β,γ-Diäthylpyridin mittels Natrium und Alkohol erhält, in eiskalter, verdünnter, schwefelsaurer Lösung durch Permanganat sofort entfärbt wird, während das von uns aus dem Monomethylol-Hexahydro-β-collidin dargestellte reine β,γ-Diäthylpiperidin gegen dieses Reagens beständig ist, verfolgten wir die Reduction genauer bei dem etwas leichter zugänglichen niederen Homologen des β,γ-Diäthylpyridins, dem β-Collidin. Selbst bei Reduction mit der 10-fachen Menge Natriums (vom angewandten Collidin) entstand ausser der erwarteten 6-fach hydrirten Base der Piperidinreihe auch eine beträchtliche Menge eines Tetrahydro-β-collidins, welches, in kalter, verdünnter Schwefelsäure gelöst, Permanganat sofort entfärbte. Dasselbe addirte als ungesättigte Verbindung 2 Atome Brom und bildete gut krystallisirtes, farbloses, bromwasserstoffsaures Tetrahydrocollidin-dibromid, welches sich leicht von der vollständig hydrirten Base trennen liess. Behandelt man jenes Bromadditionsproduct mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure in der Kälte, so fallen die zwei addirten Atome Brom ab unter Bildung von Tetrahydrocollidin, dessen bromwasserstoffsaures Salz mit Brom wieder das bromwasserstoffsaure Dibromid zu regeneriren vermag. Da Brom das Hexahydro-β-collidin unter diesen Bedingungen nicht verändert (abgesehen von der Bildung eines schon durch schweflige Säure wieder zersetzbaren, gefärbten Perbromids), so war also in der Behandlung der Reductionsproducte mit Brom ein Weg gefunden zur Trennung des Tetrahydro- und Hexahydro-β-Collidins.

---

[1]) Ann. de chim. [5] **27**, 469; Bull. soc. chim. **42**, 102 [1882 und 1884].

[2]) Diese Berichte **27**, 1502 [1894].

Beide Reductionsproducte zeigen den Charakter secundärer Basen.

Von den Producten, welche bei der Reduction mit Natrium und Alkohol aus den mit dem β-Aethyl-γ-methylpyridin stellungsisomeren Collidinen, also aus dem synthetisch dargestellten Aldehydcollidin [1]) (α-Methyl-β'-äthylpyridin), sowie aus dem α-Methyl-α'-äthylpyridin [2]) und aus dem α-Methyl-γ-äthylpyridin [2]) entstehen, sind bisher immer nur Hexahydroderivate der Piperidinreihe beschrieben worden. Ebenso verhält es sich bei den nach dieser Methode von Ladenburg und seinen Schülern gewonnenen Reductionsproducten des Pyridins selbst und zahlreichen Homologen desselben. Da nun das β-Aethyl-γ-methylpyridin und, wie es scheint, auch das β,γ-Diäthylpyridin bei dieser Reduction ausser den Hexahydrobasen auch noch gut charakterisirte Tetrahydroderivate liefern, so wäre es von Interesse, zu untersuchen, ob sich derartige unvollständig hydrirte Pyridinbasen auch noch in anderen Fällen fassen lassen, oder ob das nur bei solchen Homologen des Pyridins gelingt, welche zwei Alkyle in benachbarter (β,γ- und vielleicht auch in α,β-)Stellung enthalten.

Experimenteller Theil.

Das β-Collidin hatten wir von E. Merck in Darmstadt bezogen, welcher es durch Destillation von Cinchonin mit Kali dargestellt hatte. Die bei 190—200° siedende Fraction reinigten wir durch Ueberführung in das Pikrat, welches nach dem Umkrystallisiren aus Essigester gegen 143° schmolz. Die aus diesem Salze in Freiheit gesetzte Base wurde einer zweimaligen fractionirten Destillation unterworfen und die bei 190—195° (in der Hauptmenge bei 193°) und bei 715 mm Bar. übergehende Fraction zur Reduction verwandt.

Je 7.5 g dieses β-Collidins wurden mit 75 g metallischem Natrium und 750 ccm absolutem Alkohol reducirt und der Kolben schliesslich noch über freier Flamme am Rückflusskühler erhitzt, bis alles Natrium gelöst war; dann wurde die erkaltete Masse mit Wasser versetzt. Bei der nun folgenden Destillation mit Wasserdampf ging das basische Reductionsproduct rasch über. Da sich bei einem Vorversuche gezeigt hatte, dass das Reductionsproduct sich mit überschüssiger Salzsäure dunkel färbt, also eine theilweise Zersetzung erleidet, so wurde das Destillat mit wässriger Weinsäure-Lösung bis zur deutlich sauren Reaction versetzt und der Alkohol abdestillirt. Die zurückbleibende concentrirte Lösung wurde nun mit Natronlauge übersättigt und wiederholt mit

[1]) Dürkopf, Ann. d. Chem. 247, 90 [1888] und besonders ausführlich Wolffenstein und Levy, diese Berichte 29, 1959 [1896] und 34, 2429 [1901].

[2]) Schultz, Ann. d. Chem. 247, 95 und 96 [1888].

Aether ausgeschüttelt. Wir trockneten die ätherische Lösung mit festem Aetzkali, destillirten den Aether dann fast ganz ab, lösten den Rückstand in leicht flüchtigem Ligroïn und leiteten fast 2 Stunden lang trockne Kohlensäure ein. Es schied sich nichts aus; nach dem Abdestilliren des Ligroïns blieb eine dickflüssige Masse zurück, die auf Zusatz einiger Tropfen Wasser zu einem Krystallbrei erstarrte. Dieser wurde auf das Filter gebracht, abgesaugt, mit leicht flüchtigem Ligroïn gewaschen und kurze Zeit auf Thonscheiben getrocknet. Die Ausbeute an dieser fast farblosen Kohlensäure Verbindung vom Schmp. 60—62° betrug 10.8 g aus 15 g β-Collidin. Sie lässt sich aus reinem Aether oder aus leicht flüchtigem Ligroïn umkrystallisiren und stellt dann farblose Nädelchen dar, die bei 63—64° schmelzen. Beim Liegen an der Luft oder im Vacuum-Exsiccator war eine Probe spurlos verschwunden. Die Verbindung wird von kaltem Wasser leicht aufgenommen; auf Zusatz von Chlorbaryum in der Kälte trat momentan keine Trübung ein, aber in etwa einer Minute trübte sich die Lösung, und nach ganz kurzer Zeit war die Umsetzung beendet. Die vom ausgeschiedenen Baryumcarbonat filtrirte klare Lösung trübte sich dann beim Kochen nicht mehr.

Die Kohlensäure-Verbindung löste sich in verdünnter Schwefelsäure unter Aufbrausen, und die eiskalte Lösung entfärbte Permanganat momentan. Beim Erwärmen und Eindampfen mit überschüssiger Salzsäure und namentlich mit Bromwasserstoffsäure trat allmähliche Verharzung ein, und in letzterem Falle bildete sich eine bromhaltige Base.

Wir versuchten daher, gut charakterisirte Salze mit organischen Säuren darzustellen, und erhielten zunächst ein neutrales oxalsaures Salz, welches, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 210—212° unter Zersetzung schmolz. Die Analyse wies auf ein Gemenge der neutralen Oxalate von Tetrahydro- und Hexahydro-Collidin hin. Als wir dieses Gemisch in Wasser lösten und mit einem Ueberschuss von Natronlauge und β-Naphtalinsulfochlorid schüttelten, erhielten wir ein nicht krystallisirendes Gemisch von β-Naphtalinsulfoderivaten, dessen ätherische Lösung an verdünnte Schwefelsäure nichts Basisches mehr abgab. Dieser Umstand lässt darauf schliessen, dass sowohl das Tetrahydro- wie das Hexahydro-Collidin secundäre Basen sind.

Durch Einwirkung von Brom in Chloroform auf obiges Gemisch von β-Naphtalinsulfoderivaten entstand ein aus Benzol oder Essigester in farblosen Blättchen vom Schmp. 167° krystallisirendes Product, welches aber noch nicht genauer untersucht wurde.

Aus dem oben erwähnten, neutralen Oxalate vom Schmp. 210—212° konnten wir zwei verschiedene krystallisirte Bitartrate gewinnen. Das eine ist in absolutem Alkohol schwer löslich und

schmilzt bei 180—181.5°, das andere leichter lösliche bei 125—127°. Aber die aus diesen beiden Bitartraten in Freiheit gesetzten Basen waren unbeständig gegen angesäuerte Chamäleon-Lösung, enthielten also beide unvollständig hydrirtes Collidin. Die Verbrennung beider Tartrate lieferte wiederum Wasserstoffwerthe, welche zwischen den für das Hexahydro- und Tetrahydro-Collidinsalz berechneten Zahlen lagen, und ähnliche Resultate ergaben die Analysen des neutralen Oxalates vom Schmp. 204° und des gut krystallisirten Thiocarbamats (Schmp. 144—146°), welche beiden Substanzen aus dem höher schmelzenden Bitrartrat gewonnen worden waren. Die aus jedem der beiden Bitartrate dargestellten neutralen Oxalate erwiesen sich bei der Prüfung im Polarisationsapparat als optisch-activ. Das Bitartrat vom Schmp. 181° lieferte ein neutrales Oxalat vom Schmp. 204°, welches in wässriger Lösung nach rechts drehte, während aus dem bei 125° schmelzenden Bitartrate ein linksdrehendes, neutrales Oxalat vom Schmp. 195° erhalten wurde. Die Trennung des Tetrahydro- vom Hexahydro-β-Collidin war also durch die Weinsäure nicht geglückt, sie gelang erst durch die Ueberführung der ersteren Base in

Bromwasserstoffsaures Tetrahydro-β-collidin-dibromid,
$C_8H_{15}Br_2N, HBr$.

Zur Bromirung wurde das neutrale Oxalat des Basengemisches mittels Bromcalcium in bromwasserstoffsaures Salz umgesetzt, welches, zur Trockne verdampft, ein wenig gefärbtes Harz darstellte. Dieses wurde in Chloroform gelöst und unter Kühlung mit Wasser allmählich mit einer 10-procentigen Lösung von trocknem Brom in Chloroform versetzt, bis zur bleibenden schwachen Gelbfärbung. Nach halbstündigem Stehen brachten wir die Lösung in eine flache Schale und liessen das Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Den mit Harz durchsetzten krystallinischen Rückstand extrahirten wir mit kaltem Essigester, welcher das bromwasserstoffsaure Hexahydrocollidin, Perbromide u. s. w. aufnimmt, und krystallisirten ihn aus wenig Chloroform unter Zugabe von Essigester um. Rasch fielen schöne Nädelchen des bromwasserstoffsauren Tetrahydrocollidindibromids aus, welche bei 163—164° unter Zersetzung schmolzen. Sie verloren bei 100° nichts an Gewicht.

0.1920 g Sbst.: 0.1867 g CO_2, 0.0760 g H_2O. — 0.1895 g Sbst.: 0.2932 g AgBr (nach Carius).

$C_8H_{16}Br_3N$. Ber. C 26.23, H 4.37, Br 65.57.
Gef. » 26.50, » 4.39, » 65.83.

Das aus diesem Salze in Freiheit gesetzte Dibromid blieb beim Verdunsten der getrockneten, ätherischen Lösung als ein in Wasser schwer lösliches Harz zurück von campherähnlichem Geruch. Ob

wir zur Gewinnung des bromwasserstoffsauren Tetrahydrocollidindibromids von rechts- oder von links-drehendem, neutralem Oxalat ausgingen — in beiden Fällen erhielten wir dasselbe Bromderivat, $C_8H_{15}Br_2N, HBr$. Eine Probe der beiden Bromproducte verschiedener Provenienz, sorgfältig gemischt, schmolz gleichzeitig mit den beiden Componenten bei 163—164° unter Zersetzung. Nur die Ausbeute war verschieden, sie betrug 0.9 g aus 1 g rechtsdrehendem Oxalat und 0.34 g aus 1 g linksdrehendem Salz: das aus rechtsdrehendem Salz gewonnene bromwasserstoffsaure Tetrahydrocollidindibromid erwies sich in einer Schicht von 2 Decimetern Länge in 5-procentiger, wässriger Lösung im Polarisationsapparat als optisch-inactiv. Bei dem aus linksdrehendem Oxalat dargestellten Bromderivat konnten wir die optische Prüfung wegen Mangels an Material vorläufig noch nicht ausführen. Eine Probe des (aus rechtsdrehendem Oxalat) dargestellten bromwasserstoffsauren Dibromids wurde in kaltem Wasser gelöst, kalt mit Silbernitrat versetzt, vom ausgeschiedenen Bromsilber abfiltrirt und nun mit Permanganatlösung versetzt; es trat erst nach einiger Zeit Entfärbung ein. Die wässrige Lösung des Bromproducts, $C_8H_{15}Br_2N$, HBr, scheint sich beim Eindampfen auf dem Wasserbade zu verändern. Versetzt man die 10-procentige Lösung des bromwasserstoffsauren Dibromids mit verdünnter Schwefelsäure und etwas mehr als der für die Bildung des Nitrosamins berechneten Menge Natriumnitrit, so trübt sich die Flüssigkeit und scheidet farblose Kryställchen aus, die, in Wasser schwer löslich, aus verdünntem Weingeist oder beim Verdunsten aus ihrer Lösung in Aether nach Zusatz von Ligroïn in farblosen Prismen krystallisiren und bei 107—108° schmelzen. Bei der Liebermann-schen Nitrosamin-Probe geben diese Krystalle schwache Grünfärbung.

Tetrahydro-β-collidin, $C_8H_{15}N$.

2.2 g reinstes, bromwasserstoffsaures Dibromid (aus rechtsdrehendem Oxalat) wurden in 50 ccm Wasser und 22 ccm 20-procentiger Schwefelsäure in 2 Portionen unter Eiskühlung sehr allmählich mit (je 1.2 g) Zinkstaub geschüttelt. Nach 2-tägigem Stehen wurde von überschüssigem Zinkstaub abfiltrirt, mit Natronlauge übersättigt, erschöpfend mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit festem Aetzkali getrocknet und darauf mit überschüssiger, alkoholischer Weinsäurelösung versetzt. Es schieden sich 1.5 g saures, weinsaures Tetrahydro-collidin aus, welches zur Reinigung von Spuren bromhaltiger Substanz aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurde. Das nunmehr bromfreie Salz zeigte den constant bleibenden Schmp. 165—167°. Das saure Tartrat wurde nun in das neutrale Oxalat übergeführt. Dieses Salz, aus Alkohol umkrystallisirt, schmolz constant bei 199° unter Zersetzung.

Zur Analyse wurde es bei 100° getrocknet:

0.1693 g Sbst.: 0.3957 g CO_2, 0.1455 g H_2O.

$C_{18}H_{32}N_2O_4$. Ber. C 63.53, H 9.41.
Gef. » 63.74, » 9.55.

Das oxalsaure Tetrahydrocollidin liess in 4-procentiger, wässriger Lösung im 2 Decimeterrohr keine Drehung erkennen. Eine Spaltung in optisch-active Formen war also durch die vorherige Bindung des Tetrahydro-collidins an Weinsäure nicht erfolgt. Ob eine solche Spaltung durch andere optisch-active Säuren möglich ist, muss die weitere Untersuchung zeigen. Der Siedepunkt der aus dem Oxalat in Freiheit gesetzten Base (0.25 g) wurde nach der Methode von Siwoloboff bestimmt und zu 177° bei 719 mm Druck gefunden. Leitet man in die Lösung der Base in leichtflüchtigem Ligroïn feuchte Kohlensäure ein, so fallen farblose, feine Nadeln aus vom Schmp. 60—62°, welche sich in verdünnter Salzsäure unter Aufbrausen lösen. Goldchlorid fällt aus dieser Lösung feine, lichtempfindliche, gelbe Blättchen vom Schmp. 148—149°, die, auch aus Essigester und Aether umkrystallisirt, unveränderten Schmelzpunkt zeigten.

0.1520 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0644 g Au.

$C_8H_{15}N, HAuCl_4$. Ber. Au 42.36. Gef. Au 41.37.

Das Hydrochlorplatinat scheidet sich aus nicht zu verdünnter, salzsaurer Lösung der Base in schönen, gelben Nädelchen aus und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol (feine, lange Nadeln) bei 193—194° unter Zersetzung.

Das Pikrat krystallisirt aus Wasser in gelben Nädelchen vom Schmp. 127—128°.

Das reine Tetrahydrocollidin entfärbt angesäuertes Kaliumpermanganat sofort. Das bromwasserstoffsaure Salz (aus dem Oxalat mit Bromkalium dargestellt) regenerirt mit trocknem Brom in Chloroform das bromwasserstoffsaure Dibromid vom Schmp. 163—164°, eine Thatsache, die eine Umlagerung bei der Entstehung des Tetrahydrocollidins aus dem bromwasserstoffsauren Dibromid wenig wahrscheinlich macht. Versuche über die Entziehung von ein oder zwei Mol. Bromwasserstoff aus dem freien Tetrahydrocollidindibromid, sowie über die Reduction des Tetrahydrocollidins zur Hexahydrobase konnten wegen Mangels an Material noch nicht zu Ende geführt werden.

Hexahydro-β-collidin, $C_8H_{17}N$.

Die Substanz wurde gewonnen aus dem Essigester-Auszug von der Bromirung des Gemisches von Tetrahydro- und Hexahydro-Collidin. Nach dem Verdunsten des Essigesters wurde der harzige, bräunliche Rückstand mit wässriger, schwefliger Säure aufgenommen behufs Ueberführung von etwas Perbromid in bromwasserstoffsaures Salz, dann wurde

die wenig gefärbte Lösung unter Eiskühlung mit Natronlauge übersättigt und die ausgeschiedenen Basen mit Aether ausgeschüttelt. Das mit Natriumsulfat getrocknete Aether-Extract wurde mit überschüssiger, alkoholischer Weinsäure gefällt. Da das ausgeschiedene Bitartrat noch bromhaltig war, wurde es aus Sprit mehrmals umkrystallisirt. Es enthielt dann kein Brom mehr; die schönen, glänzenden, farblosen Nädelchen schmolzen bei 194—195° unter Zersetzung, gaben aber bei der Verbrennung noch keine genügend scharf stimmenden Zahlen. Das Bitartrat wurde daher wieder mit Natronlauge zerlegt und die Base wieder in Aether aufgenommen; die ätherische Lösung trübte sich stark. Wir trockneten die ätherische Lösung mit festem Kali, filtrirten von einigen amorphen Flocken ab und destillirten den Aether-Rückstand mit Wasserdampf, bis kein Oel mehr überging. Das ölige Destillat löste sich nun klar in Aether. Wir trockneten die ätherische Lösung wieder mit Aetzkali und fällten sie dann mit einer unzureichenden Menge von alkoholischer Oxalsäure. Das aus Alkohol unter Zusatz von Aether umkrystallisirte, neutrale, oxalsaure Hexahydrocollidin wurde noch mit Essigester ausgekocht, welcher übrigens nur Spuren von Substanz aufnahm, und dann zur Analyse bei 100° getrocknet. Das Salz schmolz bei 185—187°.

0.1678 g Sbst.: 0.3848 g CO_2, 0.1587 g H_2O.

$C_{18}H_{36}N_2O_4$. Ber. C 62.79, H 10.46.

Gef. » 62.55, » 10.51.

Das salzsaure Salz erstarrt nach dem Eindampfen der wässrigen Lösung strahlig krystallinisch, es löst sich sehr leicht in Wasser und in Alkohol. Das Goldsalz fällt aus verdünnter, salzsaurer Lösung sofort krystallinisch aus; es löst sich leicht in Alkohol und krystallisirt aus concentrirter, alkoholischer Lösung auf Zusatz von Aether in feinen, gelben Nädelchen vom Schmp. 126—128°.

Das Hydrochlorplatinat krystallisirte aus verdünnter Salzsäure in orangerothen Nadeln, aus absolutem Alkohol in flimmernden Blättchen, die bei 207° unter Zersetzung schmolzen. Das Pikrat fiel aus wässriger Lösung harzig aus, ebenso die Kohlensäureverbindung der Base beim Einleiten von feuchter Kohlensäure in die Ligroïnlösung.

Das Hexahydrocollidin ist in eiskalter, verdünnter, schwefelsaurer Lösung gegen Permanganat beständig. Aus dem salzsauren Salz wird durch Behandelung mit Brom in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur keine bromhaltige Base erhalten, sondern nur ein Perbromid, aus welchem sich leicht wieder die ursprüngliche Base gewinnen lässt. Da das hier beschriebene Hexahydrocollidin aus rechtsdrehendem neutralem Oxalat des hydrirten Basengemisches gewonnen war, so ist es in hohem Grade wahrscheinlich, dass das neutrale Oxalat der reinen Hexahydrobase ebenfalls rechtsdrehend ist, da ja das beigemengte Tetrahydrocollidin durch Weinsäure nicht in optisch-active Compo-

nenten zerlegt wird. Leider reichte die Menge des uns noch zur Verfügung stehenden Materials zur optischen Prüfung nicht mehr aus. Das Basengemisch aus dem linksdrehenden neutralen Oxalat hatte bei der Bromirung ja ebenso wie das aus dem rechtsdrehenden neutralen Oxalat inactives bromwasserstoffsaures Tetrahydrocollidindibromid gegeben und daneben ein harziges Bitartrat, in welchem wir das Salz der optischen Antipoden des obigen Hexahydrocollidins vermuthen.

Wir beabsichtigen, die Untersuchung über die Hydrirungsproducte des β-Collidins fortzusetzen.

Hr. Dr. Ibele hat uns bei den vorstehend skizzirten Versuchen auf das beste unterstützt.

---

536. Wilhelm Koenigs und Karl Bernhart: Ueber β,γ-Diäthyl-pyridin, β,γ-Diäthyl-piperidin und β-Aethyl-chinuclidin.

(Eingegangen am 12. August 1905.)

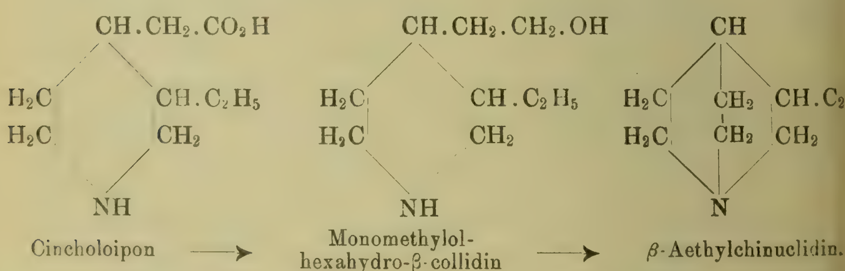
Der Ausgangspunkt für die Darstellung dieser drei Basen war das γ-Methyl-β-äthylpyridin, das sog. β-Collidin von Oechsner de Coninck. Es wurde zunächst mit 1 Mol. Formaldehyd condensirt zu dem Monomethylol-β-collidin[1]), $CH_2(OH).CH_2.C_5H_3(C_2H_5)N$. Durch Austausch des Hydroxyls gegen Wasserstoff haben wir dieses Alkin jetzt übergeführt in β,γ-Diäthylpyridin, $CH_3.CH_2.C_5H_3(C_2H_5)N$. Bei der Reduction des Monomethylol-β-collidins mit Natrium und Alkohol hatten wir früher das Monomethylolhexahydro-β-collidin[1]), $CH_2(OH).CH_2.C_5H_8(C_2H_5)NH$, gewonnen und aus diesem durch längeres Kochen mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor das Jodhydrat der jodhaltigen Base[2]) $CH_2J.CH_2.C_5H_8(C_2H_5)NH.HJ$, welches wir jetzt zum Krystallisiren bringen konnten. Dieses Salz diente uns nun einerseits zur Gewinnung des unten beschriebenen β,γ-Diäthylpiperidins, indem wir das Erstere in starkem Jodwasserstoff mit Zinkstaub in der Kälte reducirten und so das an Kohlenstoff gebundene Jodatom durch Wasserstoff ersetzten. Andererseits erhält man, wie schon früher[2]) mitgetheilt, aus dem Salz $CH_2J.CH_2.C_5H_8(C_2H_5)NH.HJ$ mit Leichtigkeit das β-Aethylchinuclidin, $\underline{CH_2.CH_2.C_5H_8(C_2H_5)N}$, indem man die jodhaltige Base vorsichtig in Freiheit setzt und die ätherische Lö-

---

[1]) Koenigs, diese Berichte 35, 1355 [1902]. Bei dieser Gelegenheit sei ein Druckfehler berichtigt. Auf S. 1350 muss die Ueberschrift lauten: Darstellung und Reinigung von γ-Methyl-β-äthyl-pyridin (β-Collidin) statt Piperidin.

[2]) Koenigs, diese Berichte 37, 3248 [1904].

sung einige Zeit stehen lässt. Dabei tritt das an den Kohlenstoff gebundene Jodatom mit dem Imidwasserstoff aus unter Bildung des Jodhydrates des tertiären β-Aethylchinuclidins. Diese Base wurde jetzt etwas eingehender untersucht; sie zeigt eine bemerkenswerthe Beständigkeit und lässt sich weder durch Anlagerung von Wasser, noch durch Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren aufspalten. Eine Aufspaltung scheint erst zu erfolgen durch trockne Destillation des quaternären Ammoniumhydroxydes, welches aus dem Jodmethylat, $C_9H_{17}N.CH_3J$, durch Behandelung mit Silberoxyd und Wasser entsteht. Eine optisch-active Form des β-Aethylchinuclidins bildet sich, wie wir schon neulich angedeutet haben und wie wir jetzt bestätigen können, wenn man das durch Abbau der China-Alkaloïde erhaltene Cincholoipon esterificirt, den Aethylester mit Natrium und Alkohol reducirt und das dabei gebildete mit dem Monomethylol-hexahydro-β-collidin stereoisomere Alkin mit Jodwasserstoff und Phosphor kocht und die so entstandene jodhaltige Base $C_9H_{18}JN$ in ätherischer Lösung stehen lässt. Damit ist die Stellung des Carboxyls im Cincholoipon und im Merochinen endgültig festgestellt, welches Letztere ja durch Reduction in Ersteres übergeführt werden kann. Die früher aufgestellten Constitutionsformeln jener beiden wichtigen Derivate der China-Basen haben somit einen hohen Grad an Wahrscheinlichkeit gewonnen. Dieses Resultat steht in schönster Uebereinstimmung mit den Schlussfolgerungen, welche Skraup und Piccoli[1]) aus dem Verhalten des Cincholoiponsäureesters und des synthetisch dargestellten *N*-Methyl-hexahydrocinchomeronsäureesters bei der erschöpfenden Methylirung bezüglich der Constitution der Cincholoiponsäure gezogen haben:



β,γ-Diäthyl-pyridin.

5 g Monomethylol-β-collidin wurden mit 5 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.96) und 55 ccm constant siedenden Jodwasserstoffs (spec. Gewicht 1.7) unter Zusatz von 3 g amorphen Phosphors 24 Stunden lang unter Rückfluss gekocht; darauf wurde die

[1]) Wiener Monatsh. 23, 269 [1902].

Lösung durch Glaswolle vom Phosphor filtrirt, unter Kühlung im Kältegemisch mit Zinkstaub reducirt und über Nacht stehen gelassen. Dann wurde vom ungelösten Zink abfiltrirt, mit Natronlauge übersättigt und mit Wasserdampf das gebildete β,γ-Diäthyl-pyridin überdestillirt. Es ging in farblosen Oeltropfen über, die dem Geruche nach nicht vom ursprünglichen β-Collidin zu unterscheiden waren. Die Base wurde durch Ueberführen in das Pikrat gereinigt, welches, aus heissem Sprit umkrystallisirt, den constant bleibenden Schmp. 139° zeigte. Feine, spitze Nadeln, schwer löslich in Wasser, aus dem es in feinen Nädelchen krystallisirt; beim Kochen der Wasserlösung tritt Collidingeruch auf. Die aus dem Pikrat in Freiheit gesetzte Base, 2.8 g, ging fast vollständig bei 207—209° (uncorr.) und 710 mm Druck über.

Das Hydrochloraurat krystallisirt aus heisser, verdünnter Salzsäure in feinen, gelben Nadeln, die constant bei 111—112° schmelzen und in Alkohol leicht löslich sind. Es erleidet beim Erhitzen auf 100° keinen Gewichtsverlust.

0.1988 g Sbst.: 0.1670 g CO_2, 0.0535 g H_2O. — 0.1960 g Sbst.: 0.0817 g Au.

$C_9H_{13}N.HAuCl_4$.	Ber. C	22.74,	H 2.95,	Au 41.47.
	Gef. »	22.91,	» 2.99,	» 41.68.

Das Platin-Doppelsalz krystallisirt aus heisser, verdünnter Salzsäure beim Erkalten in orangerothen Täfelchen, die gegen 221° nach vorheriger Sinterung unter Zersetzung schmelzen. Das Quecksilber-Doppelsalz fällt auf Zusatz von überschüssigem Sublimat zur Salzsäurelösung in federförmig angeordneten, farblosen Nädelchen aus und schmilzt unscharf bei 90—98°.

Auffallender Weise liess sich das β,γ-Diäthylpyridin mittels der 10 fachen Menge Natrium und Alkohol nicht glatt zur Hexahydroverbindung reduciren. Das Reductionsproduct wurde durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und von etwas unverändertem Diäthylpyridin durch wiederholtes Ausschütteln der ätherischen Lösung mit kohlensäurehaltigem Wasser getrennt, von welchem die hydrirten Producte sehr leicht als Carbonate aufgenommen werden. Das so gereinigte Reductionsproduct unterschied sich von dem aus Monomethylolhexahydro-β-collidin dargestellten reinen β,γ-Diäthylpiperidin dadurch, dass Ersteres in kalter, verdünnter, schwefelsaurer Lösung Permanganat momentan reducirt. Wahrscheinlich bildet sich bei der Reduction des β,γ-Diäthylpyridins mit Natrium und Alkohol ein Gemenge von Hexahydro- und Tetrahydro-Verbindung, wie wir das bei dem etwas leichter zugänglichen niederen Homologen, dem γ-Methyl-β-äthylpyridin, constatirt haben. (Vergl. unsere diesbezügliche Mittheilung in diesem Heft der Berichte, S. 3042.) Auf die Bildung eines unvollständig hydrirten Reductionsproductes aus dem β,γ-Diäthylpyridin deutet auch sein Ver-

halten gegen Brom hin; hierbei entstand ein krystallisirtes, farbloses Brom-Additionsproduct vom Schmp. 148°.

β,γ-Diäthyl-piperidin, $(C_2H_5)_2C_5H_9N$.

Die Substanz lässt sich leicht gewinnen aus dem Hexahydromonomethylol-β-collidin, $CH_2(OH).CH_2.C_5H_9(C_2H_5)N$. Wir möchten zunächst die Resultate der Verbrennung nachtragen, welche Hr. Dr. Ibele jetzt von dem gut krystallisirten Hydrochloraurat des Alkins ausgeführt. Das Salz wurde zur Analyse 3 Mal aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt bis zum constanten Schmp. 124—126° und dann im Dampftrockenschrank getrocknet. Der Vollständigkeit halber führen wir auch die früher bereits mitgetheilte Goldbestimmung an.

0.2143 g Sbst.: 0.1727 g CO_2, 0.0792 g H_2O. — 0.1847 g Sbst.: 0.0733 g Au.

$C_9H_{19}NO.HAuCl_4$. Ber. C 21.73, H 4.02, Au 39.62.
Gef. » 21.98, » 4.11, » 39.68.

Zur Darstellung der jodhaltigen Base $CH_2J.CH_2.C_5H_9(C_2H_5)N$ wurden je 5 g aus krystallisirtem Goldsalz in Freiheit gesetztes Hexahydromonomethylol-β-collidin mit 25 ccm rauchenden Jodwasserstoffs und 1.25 g amorphen Phosphors 10 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, die durch Glaswolle filtrirte Lösung mit nicht zuviel Wasser versetzt, in eine Kältemischung gestellt und das ausgeschiedene, schwere, gelbe Oel mit einer Spur des Jodwasserstoffsalzes der jodhaltigen Base aus dem Reductionsproduct des Cincholoiponesters geimpft. Nach einiger Zeit erstarrte das Oel in der Kälte krystallinisch. Die abgesaugten Krystalle wurden durch Lösen in wenig warmem Wasser und Abkühlen mit Eis umkrystallisirt. Das gelblich gefärbte Salz, welches gegen 96° schmilzt und leichter löslich ist in Wasser als das Salz der stereoisomeren, jodhaltigen Base aus Cincholoipon, wurde zur Analyse im Vacuum getrocknet.

0.2058 g Sbst.: 0.2451 g AgJ (nach Carius).

$C_9H_{18}JN.HJ$. Ber. J 64.30. Gef. J 64.30.

6 g dieses Salzes, die aus 8 g Hexahydromonomethylolcollidin auf dem eben beschriebenen Wege dargestellt waren, wurden in 120 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure gelöst und unter Kühlen mit einem Kältegemisch allmählich mit Zinkstaub versetzt. Erst nach etwa $3^1/_2$-tägigem Stehen war die Base jodfrei geworden. Die vom Zink filtrirte Lösung wurde nun mit Natronlauge übersättigt und mit Wasserdampf destillirt. Das gebildete β,γ-Diäthyl-piperidin ging dabei rasch als farbloses, leichtes Oel über. Das Destillat, mit Salzsäure zur Trockne verdampft, hinterliess 2.3 g krystallisirtes, fast farbloses

salzsaures Diäthyl-piperidin (ber. für 6 g $C_9H_{18}JN.HJ$ 2.69 g $C_9H_{19}N.HCl$). Die Ausbeute betrug also 85 pCt. der theoretischen. Das salzsaure Salz wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Essigester gereinigt. Farblose, weisse Nädelchen. Zur Analyse wurde ein nochmals aus Essigester umkrystallisirtes Präparat vom Schmp. 107—108° genommen und bei 100° getrocknet.

0.1896 g Sbst.: 0.4241 g CO_2, 0.1921 g H_2O. — 0.2210 g Sbst.: 0.1788 g Ag .

$C_9H_{19}N.HCl$. Ber. C 60.85, H 11.27, Cl 20.00.
Gef. » 61.00, » 11.26, » 20.01.

Aus diesem reinen Salz wurde die Base in Freiheit gesetzt, mit festem Kali getrocknet und mit derselben eine Siedepunktsbestimmung ausgeführt nach der von Siwoloboff[1]) für kleine Mengen Substanz angegebenen Methode. Der Siedepunkt wurde bei 193° (uncorr.) gefunden, bei 720 mm Druck. Leitet man in die Lösung der Base in trocknem oder feuchtem Aether Kohlensäure, so fällt nichts aus; beim Verdunsten des Aethers bleibt ein Harz zurück, welches in kaltem Wasser nur mässig löslich ist und auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure stark aufbraust.

Das β,γ-Diäthyl-piperidin zeigt sich in eiskalter, verdünnter, schwefelsaurer Lösung längere Zeit beständig gegen Kaliumpermanganat.

Das aus Alkohol umkrystallisirte Hydrochlorplatinat schmolz bei 159—160°.

0.2322 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 130—140° nur 0.0001 g an Gewicht, waren also krystallwasserfrei und hinterliessen 0.0652 g Platin.

$(C_9H_{19}N)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 28.12. Gef. Pt 28.09.

Das auf Zusatz von Goldchlorid krystallinisch ausfallende Golddoppelsalz schmolz unscharf bei 120—130°. Das bromwasserstoffsaure Salz der Base fällt aus einer Lösung in wenig Alkohol auf Zusatz von Aether krystallinisch aus und schmilzt bei 102—103°. Das Pikrat schied sich aus Wasser-Lösung zuerst harzig aus, wurde aber bald krystallinisch, und die erhaltenen Nädelchen schmolzen unter vorheriger Sinterung bei 107—108°. Das Pikrat ist in Alkohol und Essigester leicht löslich, löst sich auch in Aether.

Reinstes β,γ-Diäthylpiperidin (0.3 g) wurde mit der gleichen Menge Phenylsenföl zusammengebracht. Die Mischung erwärmte sich stark und wurde noch circa 8 Minuten im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrte die ganze Masse allmählich krystallinisch.

---

[1]) Siwoloboff, diese Berichte 19, 795 [1886].

Das abgeschiedene, farblose Krystallpulver wurde mit leichtflüchtigem Ligroïn angerührt, abgesaugt und aus heissem Ligroïn umkrystallisirt. Kleine, derbe Kryställchen von constant bleibendem Schmp. 87—88°.

Zur Darstellung des *p*-Nitrotoluolsulfoderivates,

$$(C_2H_5)_2C_5H_8N.SO_2.C_6H_3<^{NO_2}_{CH_3},$$

wurden 0.2 g reines β-γ-Diäthylpiperidinchlorhydrat mit 0.6 g *p*-Nitrotoluolsulfochlorid[1]) (aus *p*-Nitrotoluol) in ätherischer Lösung und mit überschüssiger Natronlauge in der Schüttelmaschine kräftig geschüttelt, bis in der ätherischen Lösung kein Chlorid mehr nachzuweisen war. Dann wurde die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt und darauf der Aether zum Verdunsten hingestellt. Die zurückbleibenden Krystalle wurden aus Alkohol umkrystallisirt und schmolzen constant bei 89—90°.

Beiläufig sei bemerkt, dass wir in derselben Art auch das *p*-Nitrotoluolsulfo-piperidin darstellten: glänzende Blättchen vom Schmp. 85°.

Dass auch β-Naphtalinsulfochlorid und *o*-Bromnitrobenzol auf β,γ-Diäthylpiperidin einwirken, wurde schon neulich[2]) erwähnt.

Für die Gewinnung des β, γ-Diäthylpiperidins braucht man übrigens nicht die Verbindung $C_9H_{18}JN, HJ$ zu isoliren, sondern man kann direct die Lösung des Monomethylol-Hexahydro-β-collidins, nachdem es mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor 12 — 24 Stunden gekocht und dann vom Phosphor abfiltrirt worden ist, mit Zinkstaub in der Kälte reduciren und dann verfahren, wie oben angegeben ist.

β-Aethyl-chinuclidin.

Wir haben diese Base, deren Gewinnung aus dem β-Collidin resp. dem Monomethylol-Hexahydro-β-collidin früher[2]) mitgetheilt wurde, jetzt aus dem oben beschriebenen, damals nicht isolirten, krystallinischen Zwischenproduct $CH_2J.CH_2.C_5H_9(C_2H_5)N.HJ$ vom Schmp. 96° dargestellt und fanden das damals angegebene Verhalten des β-Aethylchinuclidins und seiner Salze bestätigt. Zum Vergleiche mit dem β,γ-Diäthylpiperidin stellen wir die folgende kleine Tabelle zusammen:

---

[1]) Siegfried hat die *p*-Nitrotoluolsulfoderivate zur Charakterisirung von Amidosäuren empfohlen. Zeitschr. für physiol. Chem. 43, 68; Chem. Centralbl. 1904, II, 1607.

[2]) Koenigs, diese Berichte **37**, 3252 [1904].

β,γ-Diäthyl-piperidin.		β-Aethyl-chinuclidin.
Sdp.	193⁰ bei 720 mm,	Sdp. 190—192⁰ bei 720 mm,
HCl-Salz	Schmp. 106—108⁰, leicht löslich in heissem Essigester	Schmp. 208—211⁰, sehr schwer löslich in heissem Essigester,
HBr-Salz	Schmp 102—103⁰,	» 230—231⁰, krystallisirt aus Alkohol auf Zusatz von Aether,
HJ-Salz	krystallisirte nicht,	» 233⁰,
Pikrat	Schmp. 107—108⁰	» 153—154⁰,
Hydrochloraurat	Schmp. unscharf 120—130⁰,	» 176—178⁰,
Hydrochlorplatinat	Schmp. 159—160⁰.	» 221⁰ (unter Zersetzung).
Secundäre Base, beständig gegen kalte, verdünnte, angesäuerte Permanganatlösung.		Tertiäre Base, ebenfalls beständig gegen kalte, verdünnte, angesäuerte Permanganatlösung.

Während das β, γ-Diäthylpiperidin als secundäre Base sehr leicht mit Phenylsenföl, mit β-Naphtalinsulfochlorid, *o*-Bromnitrobenzol, *p*-Nitrotoluolsulfochlorid reagirt, bleibt das β-Aethylchinuclidin beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge, sowie bei Behandlung mit Natriumnitrit und mässig concentrirter Salzsäure unverändert. Beim Mischen von reinem, aus dem Jodid $C_9H_{18}JN.HJ$ (Schmp. 96⁰) dargestelltem β-Aethylchinuclidin mit Phenylsenföl trat keine Erwärmung ein, und nach 10 Minuten langem Erwärmen im Wasserbade konnte fast die ganze Menge der angewandten Base in Form des salzsauren Salzes und des Pikrats wiedergewonnen werden. Es konnte dabei ausserdem nur eine geringe Menge Diphenylthioharnstoffes erhalten werden, der nach Umkrystallisiren aus Alkohol bei 151—152⁰ schmolz.

Für den tertiären Charakter des β-Aethylchinuclidins spricht endlich auch das Verhalten des Jodmethylats, welches vollkommen dem eines quaternären Ammoniumjodids entspricht. Das Jodmethylat, 0.95 g, schied sich sehr rasch in farblosen Kryställchen vom Schmp. 130⁰ aus, als wir 0.5 g reines, trocknes β-Aethylchinuclidin mit 0.6 g Jodmethyl und 1.2 g Benzol mischten. Die vacuumtrockne Substanz erlitt bei 100⁰ keine Gewichtsabnahme.

0.2057 g Sbst.: 0.1706 g AgJ.

$C_{10}H_{20}NJ$. Ber. J 45.19. Gef. J 44.91.

Das Jodmethylat wurde in Wasser gelöst und mit frisch gefälltem Silberoxyd geschüttelt, bis in dem Filtrat kein Jodgehalt mehr nachzuweisen war. Die filtrirte, farblose, klare Lösung schäumte sehr stark, als das Wasser abdestillirt wurde; eine flüchtige Base ging mit den Wasserdämpfen nicht über. Erst nachdem das Wasser abdestillirt

war und der Inhalt des Fractionirkölbchens im Metallbade auf 180—190° erhitzt wurde, ging eine Base über, die, durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, angesäuerte Kaliumpermanganatlösung in der Kälte rasch entfärbte und in welcher sich ausserdem durch fractionirtes Fällen der salzsauren Lösung mit Goldchlorid etwas regenerirtes β-Aethylchinuclidin nachweisen liess. Zur Untersuchung der gleichzeitig gebildeten, ungesättigten Base reichte leider die Menge des uns zur Verfügung stehenden β-Aethylchinuclidins nicht aus.

Auf die grosse Beständigkeit des β-Aethylchinuclidins wurde schon oben hingewiesen. Vergebens versuchten wir die Bindung zwischen dem Stickstoff und einem der mit demselben verknüpften drei Kohlenstoffatome zu sprengen durch mehrstündiges Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 170—180° oder mit verdünnter Phosphorsäure (1:5) auf 190—200°, oder durch langes Kochen mit einer Lösung von Kali in Sprit, oder durch mehrstündiges Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 190—200° oder mit kalt gesättigter Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig auf 200—210°. In all' diesen Fällen liess sich fast die ganze Menge der angewandten Base unverändert wiedergewinnen, wie an dem Schmelzpunkte des salzsauren, bromwasserstoffsauren oder pikrinsauren Salzes erkannt wurde.

Am auffallendsten erscheint uns die grosse Beständigkeit des β-Aethylchinuclidins (0.3 g Jodhydrat) gegen rauchende Jodwasserstoffsäure (2 ccm, spec. Gewicht 1.96) und rothen Phosphor bei 6-stündigem Erhitzen auf 250° im geschlossenen Rohr. Statt des erwarteten β,γ-Diäthylpiperidins oder des Salzes $C_9H_{18}JN.HJ$, erhielten wir wieder das unveränderte Ausgangsmaterial zurück. Dagegen scheint das β-Aethylchinuclidin in Chloroform oder in Schwefelkohlenstoff ein lockeres Additionsproduct mit Brom zu bilden, welches sich von den gewöhnlichen Perbromiden dadurch unterscheidet, dass es — aus heissem Essigester umkrystallisirt — farblos ist. Dieses Bromderivat schmilzt unter Braunfärbung gegen 152° und regenerirt schon mit wässriger schwefliger Säure die ursprüngliche Base. Eine substituirende Wirkung des Broms scheint erst beim Erhitzen mit trocknem Brom über 120° einzutreten. Von verdünnter, schwefelsaurer Chromsäurelösung wird das β-Aethylchinuclidin auch nach langem Kochen nur sehr schwer angegriffen.

Der Versuch, das optisch-inactive β-Aethylchinuclidin aus Monomethylolhexahydrocollidin mittels Rechtsweinsäure in optisch-active Componenten zu spalten, gelang nicht. Das saure weinsaure Salz löst sich sehr leicht in Wasser und auch ziemlich leicht in Alkohol. Vielleicht würde eine Spaltung bei Anwendung grösserer Mengen doch noch gelingen.

Optisch actives β-Aethyl-chinuclidin aus Cincholoïpon-äthylester.

Wir haben die Reduction des Cincholoiponäthylesters mittels Natrium und Alkohol, über welche wir schon berichteten[1]), nochmals durchgeführt. Aus 14 g dieses Esters wurden 5 g unverändertes Cincholoipon wiedergewonnen, während 8.7 g Goldsalz (Schmp. 90—99°) des durch Reduction des Carboxäthyls zur Alkohol-Gruppe $CH_2.OH$ entstandenen, mit dem Monomethylolhexahydrocollidin stereoisomeren Alkins $CH_2(OH).CH_2.C_5H_9(C_2H_5)N$ erhalten wurden.

2.1 g der aus dem Hydrochloraurat in Freiheit gesetzten Base lieferten nach 10-stündigem Kochen mit 11 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure und 0.55 g rothen Phosphors auf Zusatz von nicht zu viel Wasser 3.85 g des schon früher (l. c.) von uns beschriebenen und analysirten Salzes $C_9H_{18}JN.HJ$ vom Schmp. 138 — 139°; hieraus wurden 2 g jodwasserstoffsaures β-Aethylchinuclidin vom Schmp. 227—230° erhalten.

Die Uebereinstimmung der Salze mit denen des aus Monomethylol-Hexahydro-β-collidin dargestellten β-Aethylchinuclidins fanden wir bestätigt und zwar beim salzsauren und pikrinsauren Salz, sowie dem Hydrochlorplatinat und Hydrochloraurat, dessen Gold-Bestimmung ja bereits früher mitgetheilt wurde. Zur Controlle wurde jetzt eine Chlor-Bestimmung des salzsauren Salzes ausgeführt, welches bei 100° getrocknet wurde.

0.2028 g Sbst.: 0.1652 g AgCl.

$C_9H_{17}N.HCl$. Ber. Cl 20.23. Gef. Cl 20.13.

Hr. Dr. Ibele bestimmte die Drehung des salzsauren Salzes in 5-procentiger, wässeriger Lösung im 2-Decimeterrohr zu 7° 15′ nach rechts.

Hrn. Dr. Ibele sagen wir für seine werthvolle Hülfe besten Dank.

---

[1]) Diese Berichte 37, 3246 [1904].

537. K. A. Hofmann und E. Seiler: Vortheilhafte Darstellung von Perchloräthan.

[Mittheilung a. d. chem. Laborat. d. königl Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. August 1905.)

Für die Gewinnung von Hexachloräthan kommt als leicht zugängliches und billiges Ausgangsmaterial in erster Linie der Tetrachlorkohlenstoff in Betracht. Leitet man dessen Dämpfe durch ein glühendes Rohr, so entsteht neben freiem Chlor zunächst das Hexachloräthan[1]), das aber seinerseits wieder Chlor verliert und Perchloräthylen liefert, wodurch die Ausbeute und die Reinheit des Präparates ungünstig beeinflusst werden. Die Reduction von Tetrachlorkohlenstoff zu Perchloräthan durch Kupferpulver[2]) oder molekulares Silber[3]) erfordert Temperaturen von 120° resp. 200°, die also sehr bedeutend über dem Siedepunkte des Chlorkohlenstoffs (76°) liegen, sodass man unter hohem Druck in geschlossenen Gefässen arbeiten muss.

Wir fanden, dass oberflächlich amalgamirtes Aluminium unter trocknem Chlorkohlenstoff bei 70° mit bedeutender Wärmeentwickelung bald in Aluminiumchlorid übergeht, während in sehr guter Ausbeute das Hexachloräthan auftritt. Um Verluste am Ausgangsmaterial zu vermeiden, lässt man die Reaction am Rückflusskühler zu Ende kommen, giesst die braune Flüssigkeit vom eventuell noch unverbrauchten Aluminium ab und mischt mit dem doppelten Volumen Eiswasser. Dann wird zuerst der nicht angegriffene Theil des Chlorkohlenstoffs überdestillirt. Ihm folgt bei ca. 100° mit den Wasserdämpfen das Perchloräthan, dessen Krystalle von Zeit zu Zeit mit einem langen Glasstab aus dem Kühlrohr in die Vorlage befördert werden. Durch Ausschütteln mit Aether trennt man das Perchloräthan von dem übergegangenen Wasser, trocknet die ätherische Lösung und verdunstet schnell im Vacuum.

Aus 100 g Chlorkohlenstoff wurden 35 g Ausgangsmaterial wiedergewonnen und 42 g Hexachloräthan, d. h. 65 pCt. des verbrauchten Chlorkohlenstoffs, erhalten.

Zwar liess sich unser Präparat schon durch den charakteristisch campherähnlichen Geruch, die rhombische Krystallform (aus Aether-Alkohol umkrystallisirt) und den Sublimationspunkt (180—185°) mit dem Perchloräthan identificiren, doch bestimmten wir noch den Chlorgehalt durch Leiten der Dämpfe über glühenden Kalk und Fällen mit Silbernitrat in salpetersaurer Lösung.

[1]) Kolbe, Ann. d. Chem. 54, 147.

[2]) Radziszewski, diese Berichte 17, 834 [1884].

[3]) Goldschmidt, diese Berichte 14, 928 [1881].

0.1557 g Sbst.: 0.5674 g AgCl.

C_2Cl_6. Ber. Cl 90.12. Gef. Cl 90.08.

Abgesehen von einem in geringer Menge auftretenden braunen, quecksilberhaltigen Nebenproduct verläuft also die Reaction zwischen amalgamirtem Aluminium und Tetrachlorkohlenstoff unter Bildung von Aluminiumchlorid und Hexachloräthan.

Auf Chloroform dagegen wirkt granulirtes, mit Quecksilber benetztes Aluminium so weitgehend ein, dass Kohle abgeschieden wird, auch wenn Chloroform im Ueberschuss vorhanden ist. Dabei entweicht zunächst Wasserstoff in grossen Mengen, und Aluminiumchlorid geht in Lösung. Dieses zerlegt dann secundär das noch unverbrauchte Chloroform unter Abspaltung von Chlorwasserstoff; eine Reaction, die natürlich auch eintritt, wenn fertiges Aluminiumchlorid mit trocknem Chloroform zusammengebracht wird, und die in der bekannten Synthese des Triphenylmethans zur Geltung kommt. Wir begnügten uns einstweilen damit, festzustellen, dass, auf den Chlorgehalt des Aluminiumchlorids berechnet, rund 50 pCt. als Chlorwasserstoff aus der Chloroformlösung entweichen. Gefunden wurden 50.62 und 52.27 pCt. Salzsäure.

---

538. K. A. Hofmann und H. Hiendlmaier: Zur Kenntniss der Perchromate.

[Mittheil. aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. August 1905.)

Wir haben früher[1]) mitgetheilt, dass man aus Chromhydroxyd oder Ammoniumchromat und Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Ammoniak in der Kälte ein rothes Ammoniumdiperchromat erhält. Später stellten Riesenfeld, Wohlers und Kutsch[2]) auf ähnlichem Wege die Verbindungen CrO_8K_3, CrO_8Na_3 und $CrO_8(NH_4)_3$ dar, von denen Letztere mit unserem Perchromat identisch sein sollte, trotzdem die beiderseitigen Analysen erhebliche Unterschiede aufweisen.

Bei genauer Durchprüfung der beiderseitigen Versuche fanden wir nun, dass die erwähnte Reaction ausser von der Temperatur und von der Menge des Hydroperoxydes ganz wesentlich abhängt von der Ammoniakconcentration, die in den vorliegenden Fällen von 2.5 (Hofmann)—5.5 pCt. (Riesenfeld) freies Ammoniak schwankte. Je nach diesen speciellen Bedingungen erscheinen unter dem Mikroskop rothgelbe octaëdrische Krystalle, röthlichgelbe, ästig vereinte Prismen,

---

[1]) Diese Berichte 37, 1663 [1904]. [2]) Diese Berichte 38, 1885 [1905].

granatrothe, kugelige Aggregate, sternförmig gruppirte, gelbe Spiesse, braungelbe Prismen oder rechtwinklig an einander gereihte, dicke Platten. Wird Ammoniumbichromat ohne freies Ammoniak in concentrirter Lösung mit Hydroperoxyd vereint, so entstehen dunkelviolette Prismen, die mit dem von Wiede auf andere Weise dargestellten Salz $CrO_5NH_4 + H_2O_2$ übereinstimmen. Verwendet man statt Ammoniak das schwächer alkalische Pyridin[1]), so fällt auch aus sehr verdünnten Lösungen das prächtig dunkelblau glänzende Perchromat, CrO_5HPy, nieder.

Während nun die Isolirung und analytische Untersuchung der bei geringen Ammoniakconcentrationen (wie sie bisher gebraucht wurden) auftretenden Stoffe namentlich in der heissen Jahreszeit grossen Schwierigkeiten begegnet, gelingt es leicht, aus Lösungen, die entweder kein freies Ammoniak oder solches im grossen Ueberschuss enthalten, schön krystallisirte Verbindungen zu fassen, deren Beständigkeit genaue Analysen ermöglicht und damit gestattet, der Frage nach der Natur der Perchromate näher zu treten. Ganz unerwartet ergab sich hierbei die merkwürdige Thatsache, dass die mit einem Molekül Hydroperoxyd vereinte Chromsäure in 10—20-procentiger, ammoniakalischer Lösung kein Salz bildet, sondern sich mit drei Ammoniakmolekülen zu dem in zwei Formen existenzfähigen Perchromatoammin, $CrO_4(NH_3)_3$, gruppirt.

Sättigt man eine 10-procentige, wässrige Ammoniaklösung mit krystallisirtem Ammoniumbichromat bei 0° und fügt bei dieser Temperatur zu 100 ccm des Filtrates 8 ccm 30-procentiges Hydroperoxyd, so färbt sich die Lösung unter mässiger Gasentwickelung braun und scheidet nach 6—12 Stunden braunschwarze Krystalle ab, denen ein röthlichgelbes Krystallpulver beigemengt ist. Dieses besteht aus kleinen, sternförmig zusammengewachsenen, rothgelben, zackigen Spiessen, die bei 10—15° unter Sauerstoffentwickelung in Lösung gehen, wenn man die abgesaugte Krystallisation mit 10-procentigem, wässrigem Ammoniak behandelt. Die in fast unverminderter Menge zurückbleibenden, relativ grossen, dunklen Krystalle bestehen aus rechteckigen Prismen von hellem, weissem Glanz und starker Doppelbrechung mit lebhaften Polarisationsfarben. Besonders charakteristisch ist der starke Dichroismus: Schwingungen parallel der langen Prismenkante braungelb, senkrecht dazu dunkel röthlichbraun. Im trocknen Zustande wie auch unter starkem Ammoniakwasser sind diese Krystalle viele Wochen lang vollkommen beständig; durch starke Reibung, Berührung mit einer Flamme oder durch Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure erfolgt heftige Verpuffung. Ammoniakwasser löst kaum, reines

[1]) Siehe die folgende Mittheilung.

Wasser nur mässig zu einer schwach braungelben Lösung; beim Kochen entweicht Sauerstoff und etwas Ammoniak, während gelbes Ammoniumchromat zurückbleibt. In 20-procentiger Essigsäure lösen sich die Krystalle allmählich unter Gasentwickelung zu einer röthlich amethystfarbenen Flüssigkeit, die beim Kochen unter erneuter Gasentwickelung grün wird. Ueberschichtet man die Krystalle mit reinem Aether und lässt dann verdünnte Schwefelsäure zutreten, so färbt sich der Aether zum Unterschiede vom Verhalten anderer Perchromate nur sehr schwach blau, während die untere wässrige Schicht sehr schön violettroth erscheint.

0.1953 g Sbst.: 0.0896 g Cr_2O_3. — 0.1936 g Sbst.: 0.0880 g Cr_2O_3. — 0.1501 g Sbst.: 0.0690 g Cr_2O_3. — 0.2425 g Sbst.: 0.07446 g NH_3. — 0.2944 g Sbst.: 0.08980 g NH_3. — 0.2836 g Sbst. (bei der Verbrennung mit CuO im Rohr): 0.1406 g H_2O.

Zur Chrombestimmung (2 und 3) wurde die Substanz in verdünnt-salzsaurer Lösung reducirt und durch Ammoniak Chromhydroxyd gefällt. Bei Chrombestimmung 1 wurde mit Essigsäure und Methylalkohol wiederholt zur Trockne eingedampft und schliesslich geglüht.

$CrO_4(NH_3)_3$.	Ber.	Cr 31.19,	NH_3 30.54,	H 5.39.
	Gef.	» 31.39, 31.10, 31.45,	» 30.70, 30.49,	» 5.50.

Nach diesen Werthen und dem allgemeinen Verhalten stimmt die Substanz überein mit den von O. F. Wiede[1]) aus der ätherischen Ueberchromsäurelösung durch vorsichtigen Ammoniakzusatz erhaltenen braunen Prismen, die er als Ammoniakverbindung einer theilweise reducirten Ueberchromsäure betrachtete. Da unsere Darstellungsweise weit bequemer ist und völlig reines Material liefert, konnten wir nähere Einzelheiten über das Verhalten und die Structur der merkwürdigen Substanz ermitteln.

Zunächst ergab sich die Gesammtmenge des verfügbaren (über dem Chromioxyd liegenden) Sauerstoffs zu 1) 23.2 pCt. und 2) 23.3 pCt., als wir 1. den durch verdünnte Schwefelsäure entwickelten Sauerstoff maassen und den aus dem Rückstand jodometrisch bestimmten Sauerstoff hinzuaddirten, 2. den bei Zutritt von Lauge entweichenden Sauerstoff mit dem im Rückstande jodometrisch ermittelten Sauerstoff summirten. Beide Werthe stimmen mit den Ergebnissen der von Wiede ausgeführten Titration: Mittel 23.8 pCt., genügend überein, um daraus schliessen zu dürfen, dass im ganzen 5 Aequivalente Sauerstoff (= 23.9 pCt.) abgegeben werden, wenn schliesslich drei-werthiges Chrom zurückbleibt.

Erwärmt man längere Zeit mit Lauge, so entweichen annähernd 2 Aequivalente Sauerstoff, und die Lösung enthält gelbes Chromat.

---

[1]) Diese Berichte 30, 2180 [1897].

Bei längerer Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure wird so viel gasförmiger Sauerstoff entwickelt, als 3 Aequivalenten entspricht, nämlich 14.21 pCt. und 15.02 pCt. gegen 14.37 pCt. berechnet. Der Rückstand ist schön violetroth gefärbt, kann also nicht Chromisulfat sein, er enthält vielmehr ein Chromiperoxyd; denn warme, verdünnte Lauge vertreibt daraus noch 5—6 pCt. gasförmigen Sauerstoff.

Ueber die Bindungsweise der Ammoniakmoleküle kommen wir zu dem Schluss, dass hier kein Salz, sondern ein Ammin vorliegt. Denn nach den Resultaten der Elementaranalyse und der Sauerstoffbestimmungen sind nur 9 Wasserstoffatome auf 3 Stickstoffatome vorhanden, während 3 Ammoniumgruppen 12 Wasserstoffatome erfordern. Freilich könnte man diese Schwierigkeit durch die Annahme umgehen, dass eine Imido- und zwei Ammonium-Gruppen vorliegen, doch sprechen hiergegen die schon von Wiede[1]) erhobenen Einwendungen, sowie die von genanntem Forscher aufgefundene Thatsache[2]), dass bei der Einwirkung von Cyankalium die 3 Ammoniakmoleküle glatt durch 3 Cyankaliummoleküle ersetzt werden. Das so entstehende Salz, $CrO_4.3KCN$, enthält eine Säure, die auch Blei-, Thallium- und Baryum-Salze liefern kann und mit violetter Farbe in Aether geht.

Vergleicht man diese Cyanverbindungen mit den bekannten Chromicyansalzen, $Cr(CN)_6Me^I_3$, so kann man das Chromtetroxydammoniak, $CrO_4(NH_3)_3$, den Chromamminen an die Seite stellen. Für diese aber gilt, ebenso wie für die Aquochromisalze die Coordinationszahl sechs, d. h. das Chromatom kann nach Werner nur 6 Moleküle oder Reste zum Complex vereinigen. Dem scheint nun auf den ersten Blick hin die Zusammensetzung des Tetroxydammins, $CrO_4(NH_3)_3$, zu widersprechen, da in diesem Molekül ausser dem Chromatom 7 Componenten vorhanden sind. Wie aber das oben erwähnte Verhalten gegen warme Alkalilauge lehrt, ist eine Peroxyd-(Doppel)-Sauerstoffgruppe anzunehmen, die voraussichtlich nur eine Coordinationsstelle einnimmt. Die Formel $(NH_3)_3Cr\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ = O \\ \searrow O_2\end{smallmatrix}$ entspricht dieser Auffassung im Sinne der Werner'schen Theorie.

Bei octaëdrischer Anordnung des Ganzen sind auch Isomere zu erwarten, und wirklich erhielten wir eine Verbindung von gleicher Zusammensetzung und sehr ähnlichem Verhalten in Krystallen, die einen wesentlich anderen Habitus aufweisen als die vorhin beschriebenen Prismen, die wir als die α-Form bezeichnen wollen.

Bedingung für die Bildung der zweiten oder β-Form ist eine möglichst hohe Ammoniakconcentration in dem Chromat-Hydroperxyd-Gemisch.

[1]) Diese Berichte 30, 2182 [1897]. [2]) Diese Berichte 32, 379 [1899].

Man sättigt 20-procentiges Ammoniakwasser mit Ammoniumbichromat und leitet dazu in der Kälte noch trocknes Ammoniakgas, so lange dieses aufgenommen wird. Von dem Filtrate werden 100 ccm bei 0° mit 11 ccm 30-procentigem Hydroperoxyd versetzt und die Mischung 12 Stunden lang in der Kälte aufbewahrt. Nach dieser Zeit findet man unter der Flüssigkeit in guter Ausbeute skelettartig in der Diagonalrichtung an einander gewachsene Platten von quadratischem Umriss und sehr auffälligem Pleochroismus von braungelb nach trüb-violet. Die Auslöschung bei gekreuzten Nikols erfolgt parallel den Diagonalen. Die einzelnen, geradlinigen Verwachsungen sind in grosser Zahl senkrecht zu einer Mittelachse baumartig angeordnet. Anfänglich haften diesen Gebilden in wechselnder Menge kreuz- und stern-artig gruppirte, röthlich-gelbe, nicht pleochroitische Spiesse an, die aber beim Digeriren mit 20-procentigem Ammoniakwasser von ca. 15° unter Sauerstoffentwickelung bald verschwinden. Die so gereinigte Krystallisation wird nochmals mit starkem Ammoniakwasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, wobei auch nach monatelangem Aufbewahren keine Zersetzung erfolgt. Durch starke Reibung, Berührung mit einer Flamme oder Befeuchten mit concentrirter Schwefelsäure erfolgt heftige Verpuffung. Dass die äussere Verschiedenheit dieser β-Form von den mit α bezeichneten Prismen nicht nur auf Krystallisationsvorgängen beruht, sondern im inneren Bau des Moleküls begründet ist, folgt daraus, dass beide mit einander vermischt unter demselben Lösungsmittel, nämlich Ammoniakwasser, wochenlang gesondert bestehen bleiben. Auch kann man die aus 20-procentiger, ammoniakalischer Lösung gewonnene β-Form mit 10 procentigem Ammoniakwasser und die aus 10-procentiger, ammoniakalischer Lösung entstandene α-Form mit 20-procentigem Ammoniakwasser viele Tage lang behandeln, ohne dass die eine die andere aufzehrt, trotzdem in beiden Fällen viel Substanz gelöst wird.

Für die Analyse gelten die weiter oben gemachten Angaben.

0.1162 g Sbst.: 0.0536 g Cr_2O_3. — 0.2522 g Sbst.: 0.1166 g Cr_2O_3. — 0.1660 g Sbst.: 0.0758 g Cr_2O_3. — 0.1550 g Sbst.: 0.0483 g NH_3. — 0.177 g Sbst.: 0.0541 g NH_3.

0.2219 g Sbst.: 0.1046 g H_2O bei der Verbrennung.

$CrO_4(NH_3)_3$.	Ber.	Cr 31.19,	NH_3 30.54,	H 5.39.
	Gef.	» 31.55, 31.24, 31.60,	» 30.54, 31.14,	» 5.22.

Demnach besitzt das aus 20-procentiger Ammoniaklösung erhaltene Perchromat (β) dieselbe Zusammensetzung, wie die aus 10-procentiger Ammoniaklösung ausgeschiedenen, anders gestalteten, nämlich prismatischen Krystalle (α).

Bis auf geringe Löslichkeitsunterschiede und die infolge verschiedener Zersetzungsgeschwindigkeit stark differirenden Gefrierpunktserniedrigungen in Wasser verhalten sich die beiden, hier in Rede stehenden Chromtetroxydtriammine gegen Laugen und Säuren qualitativ und quantitativ sehr ähnlich. Z. B. entwickelt verdünnte Schwefelsäure nach ca. einstündiger Einwirkung bei mittlerer Temperatur 13.64 resp. 14.2 pCt. gasförmigen Sauerstoff und die zurückbleibende, violettrothe Lösung giebt noch 10.03 resp. 9.6 pCt. Sauerstoff an Jodwasserstoff ab. Daraus folgt, dass auch dieses Peroxyd im ganzen 23.67 resp. 23.8 pCt. Sauerstoff, das sind 5 Aequivalente (ber. 23.95 pCt.), abzugeben vermag. Hiervon verdrängt die Säure allein 3 Aequivalente, während der violettrothe Rückstand noch zwei über dem Sauerstoffgehalt des Chromioxydes zurückhält.

Verdünnte Alkalilauge macht aus der β-Form bei mittlerer Temperatur langsam, beim Kochen merklich rascher im Maximum zwei Aequivalente Sauerstoff frei, was dem Uebergang in Chromat entspricht.

Zwar gelten für die Bedeutung der Ammoniakmoleküle in dem β-Perchromat $CrO_4(NH_3)_3$ dieselben Ueberlegungen und Schlüsse, wie sie bei der α-Form näher erörtert wurden, doch suchten wir auch auf anderem Wege die Annahme zu begründen, dass hier ein Ammin und nicht ein Ammonium-Salz vorliegt.

Wir behandelten das Krystallpulver 4 Stunden lang unter oftmaligem Schütteln mit dem 25-fachen Gewicht einer 40-procentigen Essigsäure bei 0°, wobei ein Theil mit schön violettrother Farbe in Lösung ging. Das Filtrat verlor bei Zimmertemperatur allmählich Sauerstoff und enthielt schliesslich ein Chromiammin, das sich in Ammoniakwasser ohne Ausscheidung von Chromhydroxyd mit bordeauxrother Färbung völlig klar löste.

Der in Essigsäure ungelöste Theil wurde zweimal mit kalter, 20-procentiger Essigsäure ausgewaschen, dann mit Alkohol und Aether getrocknet. So erhielten wir ein bräunlichgelbes Krystallpulver, das noch die wesentlichen Reactionen der Ausgangsverbindung zeigte und bei der Analyse 32.18 pCt. Chrom und 29.16 pCt. Ammoniak aufwies.

Hieraus folgt, dass die drei Ammoniakmoleküle des Peroxydes $CrO_4(NH_3)_3$ von starker Essigsäure zunächst nicht angegriffen werden. Berücksichtigt man nun die Thatsache, dass sowohl secundäres Kaliumchromat wie auch secundäres Ammoniumchromat schon durch verdünnte Essigsäure mindestens die Hälfte ihres Alkaligehaltes verlieren, so darf man schliessen, dass unser Peroxyd keine Ammonium-, sondern Ammin-Gruppen enthält.

Behandelt man das Peroxyd mit eiskalter 10-procentiger Salzsäure, so entsteht unter starker Sauerstoffentwickelung eine violettrothe Lösung, aus der durch Ammoniak, Alkohol und Aether schliess-

lich eine braungelbe, blättrig krystalline Verbindung abgeschieden wird, die nach dem Auswaschen mit Ammoniakwasser 36.77 pCt. Chrom, 16.20 pCt. Ammoniak und 12.32 pCt. Chlor enthält. Diese Substanz giebt an Jodwasserstoff nur 2.4 pCt. Sauerstoff ab, entspricht also grösstentheils dem dreiwerthigen Chrom und muss demnach Ammingruppen enthalten.

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich, dass Ammoniumchromat in stark ammoniakalischer Lösung bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd braunes Amminochromperoxyd mit voraussichtlich 6 werthigem Chrom liefern kann.

Dagegen bildet sich in ammonnitrathaltiger Lösung von Ammoniumbichromat ohne freies Ammoniak auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd das blauschwarze Ammoniumperchromat $NH_4CrO_5 + H_2O_2$.

Wir vermischten 4 ccm gesättigter Ammoniumbichromatlösung mit 3 ccm Wasser und überschüssigem, krystallisirtem Ammoniumnitrat in Eiskälte. Zu dem Filtrate wurden 4 ccm 30-procentiges Wasserstoffsuperoxyd gesetzt, worauf man die in der Kälte ausfallenden Krystalle auf porösem Thon absaugte. Durch Waschen mit Alkohol liess sich alles Ammoniumnitrat leicht entfernen.

0.1062 g Sbst. gaben nach der Reduction: 0.0438 g Cr_2O_3. — 0.1086 g Sbst. gaben bei der Destillation mit Lauge 0.0102 g NH_3. — 0.0716 g Sbst. gaben bei der Destillation mit Lauge 0.00646 g NH_3.

$NH_4CrO_5 + H_2O_2$. Ber. Cr 28.31, NH_3 9.24.
Gef. » 28.24, » 9.39, 9.02.

Nach dieser Analyse und nach den gesammten qualitativen Reactionen ist dieses Salz identisch mit dem von O. F. Wiede[1]) auf umständlichem Wege, nämlich aus der ätherischen Ueberchromsäurelösung, erhaltenen Präparate. Die loco cit. gegebene zutreffende Charakteristik sei einstweilen nur in folgenden Details ergänzt.

Das glänzend blauschwarze Krystallpulver besteht aus flachen Prismen, die starken Pleochroismus von hellrothbraun nach dunkelblauviolett zeigen und parallel der langen Kante zwischen gekreuzten Nicols auslöschen. Auf Zusatz von Wasser entweicht stürmisch Sauerstoff. Wir fanden 20.93 pCt., während einer Abgabe von 5 Aequivalenten Sauerstoff 21.73 pCt. entsprechen. Der Rückstand besteht aus reinem Ammoniumbichromat. Eiskaltes 20-procentiges Ammoniakwasser, in zur vollständigen Lösung unzureichender Menge verwendet, liefert unter theilweisem Sauerstoffverlust die vorhin beschriebene β-Form des Amminochromperoxydes.

Das genaue Studium dieser Reaction des nach unserer Methode bequem zugänglichen Ammoniumperchromates lässt die endgültige Ent-

[1]) Diese Berichte 31, 518 [1898].

scheidung über die Frage nach der Natur der dunkelblauen Ueberchromsäuresalze erwarten.

Hierüber wie auch über die eingangs erwähnten, bei geringen Ammoniakconcentrationen aus Chromat und Hydroperoxyd entstehenden Verbindungen, zu denen auch das früher von uns beschriebene Diperchromat gehört, soll später ausführliche Mittheilung folgen.

---

539. K. A. Hofmann und H. Hiendlmaier: Einfache Darstellungsweise von Pyridin-perchromat für Demonstrationszwecke.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der kgl. Akad. der Wiss. zu München.]

(Eingegangen am 14. August 1905.)

Aus der blauen, ätherischen Ueberchromsäurelösung hat O. F. Wiede[1]) durch Zusatz von Pyridin unter ganz besonderen, schwer einzuhaltenden Bedingungen ein indigoblaues Salz von der Formel $CrO_5H.C_5H_5N$ erhalten, das durch geringfügige äussere Veranlassungen heftig explodirt und so die labile, endothermische Natur der Perchromate besonders charakteristisch zur Schau trägt.

Wir haben gefunden, dass man diese interessante Verbindung auf folgende Weise in beliebiger Menge binnen weniger Minuten darstellen kann.

4 g Chromsäureanhydrid werden in 150 ccm Wasser gelöst und mit 9 ccm Pyridin vermischt. Zu der mit Eis und Kochsalz gekühlten Flüssigkeit setzt man eine Lösung von 4 ccm Hydroperoxyd (30-procentig) in 20 ccm Wasser. Die sogleich in grosser Menge ausfallenden, prächtig blauglänzenden Nadeln werden abgesaugt und mit kaltem Wasser, worin sie kaum löslich sind, gewaschen. Nach dem Trocknen auf porösem Thon muss das Präparat vorsichtig gehandhabt werden, da Reibung, Temperaturerhöhung oder Berührung mit Schwefelsäure heftige Detonation herbeiführen. In reinem Aether löst sich das Salz mit prächtig blauer Farbe, ebenso in trocknem Eisessig. Doch scheidet sich im letzteren Falle bald ein rothbraunes Pulver ab, dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Da die Analysen von Wiede[2]) erhebliche Differenzen gegenüber den für die Formel $CrO_5H.C_5H_5N$ berechneten Werthen aufweisen, haben wir das Salz nochmals sorgfältig analysirt.

---

[1]) Diese Berichte 30, 2183 [1897]. [2]) Diese Berichte 30, 2184 [1897].

0.1530 g Sbst.: 0.0566 g Cr_2O_3. — 0.1924 g Sbst.: 0.2000 g CO_2, 0.0494 g H_2O. — 0.1699 g Sbst.: 0.1806 g CO_2, 0.0444 g H_2O.

$CrO_5H.C_5H_5N$.	Ber.	Cr 24.57,	C 28.30,	H 2.83.
	Gef.	» 25.33,	» 28.32, 28.95,	» 2.85, 2.88.

Die Zersetzung mit verdünnter Kalilauge lieferte 11.59 pCt. und 11.71 pCt. gasförmigen Sauerstoff, was 3 Aequivalenten (ber. 11.32 pCt.) entspricht. Der Rückstand enthielt reines Chromat mit den gegen Jodwasserstoff bestimmten Oxydationswerthen von 11.32 und 11.37 pCt., während die Theorie 11.32 pCt. erfordert.

Damit ist die von Wiede aufgestellte Analysenformel bestätigt; über die Constitution des Salzes lassen sich auf Grund seiner Umsetzungen mit Eisessig und mit concentrirtem Ammoniak nähere Aufschlüsse gewinnen, wie später gezeigt werden soll.

---

540. A. von Bartal: Ueber die Einwirkung von Schwefel auf Tetrabromkohlenstoff.

(Eingegangen am 15. August 1905.)

Wird Tetrachlorkohlenstoff mit Schwefel erhitzt, so bilden sich bekanntlich Thiophosgen und Chlorschwefel [1]), bezw. Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel [2]). Es war nun nicht uninteressant, zu erfahren, wie sich der Tetrabromkohlenstoff gegenüber Schwefel benimmt, umsomehr, da in dieser Hinsicht Angaben bis jetzt noch fehlen.

Zu dem Zwecke wurde der trockne Tetrabromkohlenstoff mit Schwefelblumen innig zusammengerieben, und zwar ergab sich als für die Reaction günstigstes Mengenverhältniss 1 Mol. Tetrabromid auf 2 Mol. Schwefel, also:

$$CBr_4 + S_2.$$

Die Mischung wurde in einem Fractionirkolben auf dem Oelbade erhitzt und die übergehenden Antheile in einer gekühlten Vorlage aufgefangen. Zuerst wurde in einer Kohlensäure-Atmosphäre gearbeitet, um eine etwaige Zersetzung der überdestillirenden heissen Dämpfe durch den Luftsauerstoff oder Feuchtigkeit zu verhindern. Später sah ich, dass dies ohne besonderen Einfluss auf die erhältlichen Reactionsproducte ist, und führte die Destillation sodann ohne Kohlensäurestrom aus.

Bei 100—110° Badtemperatur schmilzt das Gemisch, und bei 150—160° beginnt die Reaction. Die Flüssigkeit färbt sich braun und geräth unter Blasenwerfen in wallendes Sieden. Bei 180—195° destillirt eine zuerst gelb-

---

[1]) Zeitschr. für Chem. 1871, 418. Journ. für prakt. Chem. 1871, 259.
[2]) Diese Berichte 20, 2393 [1887].

liche, später dunkler röthlich werdende Flüssigkeit über. Das aufgesteckte Thermometer zeigt hierbei zuerst 140°, dann 160—170°, und von hier sinkt die Säule wieder, sobald die Flüssigkeit ziemlich übergegangen ist. (Die Temperatur des Bades wird inzwischen immer gleich auf 180 – 190° gehalten.) Ist aus dem Siedegefäss fast alles Flüchtige übergegangen, so unterbricht man die Destillation. Im Kolben bleibt ein dunkelblauer Rückstand zurück.

Man giesst Aether zu, schüttelt und löst dadurch die noch zurückgebliebene kleine Flüssigkeitsmenge aus, giesst ab, wäscht nach, giesst sodann Alkohol auf und bringt durch Erhitzen und Schütteln den blauen Rückstand möglichst vollständig heraus. Er wird nun mit Alkohol einige Zeit gekocht, dadurch von kleinen Mengen Tetrabromkohlenstoff befreit (dieser kann aus dem Filtrate mit Wasser ausgefällt werden), dann filtrirt und gründlich mit Alkohol nachgewaschen. Hierauf erhitzt man noch einige Zeit mit Schwefelkohlenstoff, um den noch etwa vorhandenen Schwefel zu entfernen, filtrirt, wäscht mit Schwefelkohlenstoff nach, dann noch tüchtig mit Alkohol, und trocknet schliesslich bei 100°. Man erhält so ein dunkelblaues, indigoähnliches, mit röthlich metallglänzenden Partikelchen vermischtes Pulver, welches noch eine nicht unbeträchtliche Menge freien Kohlenstoff enthält.

Dieses blaue Pulver ist in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich, ausgenommen geschmolzenes Phenol, in welchem es sich leicht mit blauer Farbe löst. Ausserdem ist es aber sehr leicht löslich in heisser, concentrirter Schwefelsäure mit prächtig blauer Farbe, und ziemlich leicht in concentrirter Salpeter- und Salz-Säure mit violetter, später in roth übergehender Farbe. Auch Anilin löst in der Hitze minimale Mengen des Productes, scheint aber auch chemisch einzuwirken. Schwefelsäure und Phenol wirken nicht ein, und ich benutzte diese letztere Methode, um die Verbindung von den beigemengten Kohletheilchen zu befreien. Die Substanz wurde in heissem Phenol gelöst, heiss filtrirt und mit viel Alkohol oder Aether wieder ausgefällt; dann wurde filtrirt, sehr gut ausgewaschen und nun bei 150° längere Zeit getrocknet. Aus Schwefelsäure kann der Körper durch Wasser ausgefällt werden.

Die, nunmehr reine Verbindung wurde der Analyse unterworfen und diese ergab folgende Werthe:

I. Br 57.12, S 22.80, C 19.04, H 0.14.
II. » 57.06, » 23.10.

Die entsprechende Formel: $C_9Br_4S_4$ verlangt:

Br 57.10, S 23.70, C 19.20.

Diese Resultate ergaben, dass ich dieselbe Verbindung in der Hand hatte, welche seiner Zeit von C. Hell und Fr. Urech durch Einwirkenlassen von Brom auf Schwefelkohlenstoff, erhalten wurde[1]). Auch Aussehen und Löslichkeitsverhältnisse, sowie andere Eigen-

[1]) Diese Berichte 16, 1146 [1883].

schaften des von mir dargestellten blauen Körpers entsprechen vollständig denen von Hell und Urech gefundenen. Dazu ist meinerseits nur noch zu bemerken, dass, während sie ein wasserhaltiges Product erhielten (ihre Analysen-Resultate ergeben 2—3 Mol. Wassergehalt), es mir durch längeres Trocknen bei 150° gelang, die Verbindung fast wasserfrei zu bekommen. Auch fand ich — gegenüber den Angaben oben genannter Autoren —, dass die Verbindung fast garnicht flüchtig ist; in einem indifferenten Gasstrom verflüchtigt sie sich selbst bei Glühhitze nur unbedeutend und ist nicht sublimirbar. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt sie unter plötzlichem Erglühen und hinterlässt fast garkeinen Rückstand.

Die Constitution zu ermitteln, ist — wie seiner Zeit den Entdeckern Hell und Urech — auch mir bis jetzt nicht gelungen. Ich halte aber es sehr für wahrscheinlich, dass hier eine in die aromatische Reihe gehörige Verbindung vorliegt, in welchem Falle der Schwefel wohl die chromophore Gruppe.S.S. bildet, die Verbindung also ein chromogene ist. Jede nähere Angabe wäre nur Vermuthung, ohne hinlänglich beweisbar zu sein. Die ausserordentliche Beständigkeit des Körpers gestaltet es besonders schwierig, diese wichtige Frage vor der Hand näher erörtern zu können. Die Ausbeute ist auch klein; an gereinigtem Körper beträgt sie etwa 10 pCt. auf den angewendeten Tetrabromkohlenstoff berechnet, also etwa 1½—2 g aus 100 g Tetrabromid.

Nun wurde das bei der Reaction übergegangene Destillat untersucht. Zu dem Zwecke erhitzte ich es auf dem siedenden Wasserbade, wobei mehr als die Hälfte überdestillirte. Das aufgesteckte Thermometer stieg hierbei von 47° bis etwa 64—70°. Die übergegangene, dunkelrothe Flüssigkeit war etwas durchsichtig und besass einen ausgesprochenen Bromgeruch. Die vorgenommenen Analysen ergaben folgende Werthe:

I.	Br 84.20,	S 13.25,	C 2.21.
II.	» 78.64,	» 16.42,	» 3.00.
III.	» 82.40,	» 14.48,	» 3.00.

Diese entsprechen etwa einer Zusammensetzung von:

$$CS_2 + Br_5 \quad \text{bezw.} \quad CS_2 + Br_4.$$

Dass die Flüssigkeit keine einheitliche Verbindung war, ergab sich, ausser dem für die mögliche Verbindung CS_2Br_4 viel zu niedrigen Siedepunkt[1]), auch aus dem Umstande, dass nach Zusatz von Quecksilber und tüchtigem Durchschütteln ein Theil des Broms gebunden und die Farbe merklich heller wurde. Das so behandelte Product ergab folgende Analysenresultate:

Br 66.00, S 28.45, C 5.02;

[1]) Diese Berichte 15, 273 [1882].

und dies entspricht ungefähr der Zusammensetzung $CS_2 + Br_2$. Die Flüssigkeit war also freies Brom, gemengt mit Schwefelkohlenstoff. Ausserdem enthielt sie noch anscheinend kleine Mengen Bromschwefel.

Der im Siedegefäss zurückgebliebene Rest wurde von den noch anhaftenden kleinen Mengen freien Broms und Schwefelkohlenstoffs durch Einblasen von trockner Luft befreit. So stellte er eine rothbraune, durchsichtige Flüssigkeit von etwas öliger Beschaffenheit vor, hatte einen ausgesprochenen Bromschwefelgeruch und siedete hauptsächlich zwischen 160—185°, unter Ausscheidung von noch kleineren Mengen der schon vorerwähnten, blauen Verbindung. Das Oel war in Aether mit rother Farbe leicht löslich, und aus dieser Lösung fiel auf Zusatz von nicht zuviel Alkohol und unter Kühlen eine krystallinische Masse aus, welche abfiltrirt und aus Aether umkrystallisirt wurde. Ihre Menge war sehr klein, der Schmp. lag bei 123—124°. Die Analysen ergaben:

I. 79.35 Br, 16.12 S, 3.94 C. — II. 79.92 Br, 16.53 S, 4.10 C.

Die entsprechende Formel $C_2S_3Br_6$ verlangt: 80.00 Br, 16.00 S, 4.00 C.

Diese Verbindung, genannt Carbothiohexabromid, wurde ebenfalls seiner Zeit von Hell und Urech erhalten[1]). Auch die Eigenschaften entsprechen vollkommen den von Hell und Urech angegebenen, nur den Schmelzpunkt fand ich bei der gereinigten Verbindung um 1—2° niedriger.

Aus dem Alkoholfiltrate fiel, auf Zusatz von Wasser, fast reiner Tetrabromkohlenstoff aus in nicht unbedeutender Menge. Wurde die ölige, bei 160—185° siedende Flüssigkeit abdestillirt, so bekam ich aus dem Destillat dieselben Producte, also Carbothiohexabromid und Tetrabromkohlenstoff, nur in noch kleineren Mengen.

Es ergiebt sich demnach, dass durch die Einwirkung von Schwefel auf Tetrabromkohlenstoff als nachweisbare Endproducte die blaue Verbindung $C_9S_4Br_4$, der weisse, krystallinische Körper $C_2S_3Br_6$, Tetrabromkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Brom entstehen; nicht direct nachweisbar, aber aus allen Anzeichen sicher zu schliessen ist die Bildung von grösseren Mengen von Bromschwefel. Im ganzen verläuft also die Reaction ebenso, wie wenn man Brom mit Schwefelkohlenstoff reagiren lässt, nur ist hier die Einwirkung beim Erhitzen eine sofortige.

Eine in jeder Hinsicht unanfechtbare Reactionsgleichung aufzustellen, ist in Anbetracht dessen, dass die einzelnen Phasen der Reaction nicht festzustellen sind, fast unmöglich. Als ganz sicher kann angenommen werden, dass sich vorerst Schwefelkohlenstoff und Brom bilden, welche theilweise ohne weiteres übergehen, z. Th. aber sich

[1]) Diese Berichte 15, 273 297 [1882].

wahrscheinlich zu CS_2Br_4 vereinigen. Dieses reagirt dann wohl in folgender Weise weiter: $18\,CS_2Br_4 = C_9S_4Br_4 + 2\,C_2S_3Br_6 + 5\,CBr_4 + 26\,SBr + 5\,Br_2$. Theilweise wird das Tetrabromid vollständig zersetzt in Brom bezw. Bromschwefel und Kohlenstoff, welch' Letzterer in dem blauen Rückstand enthalten ist. Das Carbothiohexabromid und Tetrabromkohlenstoff lösen sich in dem Bromschwefel bezw. Brom auf und gehen so bei verhältnissmässig niedriger Temperatur über. Wird dieses Brom abdestillirt bezw. ausgetrieben, so siedet die Flüssigkeit — wie bemerkt — bedeutend höher, etwa bei der Siedetemperatur des Bromschwefels. Diese Flüssigkeit löst sich in Aether, woraus das Carbothiohexabromid durch Alkohol, der Tetrabromkohlenstoff aus dem Filtrat durch Wasser ausgefällt werden kann.

Ich gedenke, diese Reaction demnächst mit Selen und auch event. mit Tellur vorzunehmen, und behalte mir deshalb diese Versuche vor.

Königl. ung. chem. Central-Versuchsstation. Budapest.

---

541. Carl Schwalbe: Zur Zersetzungsgeschwindigkeit des *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorids. Hrn. John Cannell Cain zur Entgegnung.

(Eingegangen am 14. August 1905.)

In einer in Heft 11 dieser Berichte[1]) erschienenen Veröffentlichung beschäftigt sich Hr. John Cannell Cain mit einer kleinen Mittheilung, die ich über die Zersetzungsgeschwindigkeit des *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorids in Heft 9[2]) gemacht habe. Ich hatte darauf hingewiesen, dass bei den Formeln für die Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazoniumsalze ein, meinen Versuchen nach, wesentliches Moment nicht berücksichtigt worden ist. Wie meine Tabelle[3]) zeigt, ist ein Gehalt der Diazolösung an freier, salpetriger Säure von ganz ausserordentlichem Einfluss auf die Haltbarkeit. Geringe Mengen wie 0.019 und 0.038 pCt. vermögen katalytisch zu wirken und eine bedeutende Beschleunigung des Zersetzungsvorganges hervorzurufen. Mit diesem wesentlichen Inhalt meiner Arbeit beschäftigt sich Hr. Cain jedoch kaum in seiner Entgegnung. Er schreibt: »einen besonderen Einfluss der freien, salpetrigen Säure konnten wir durchaus nicht beobachten«[4]), und ferner: »Da ich indessen die Versuche des Hrn.

[1]) Diese Berichte 38, 2511 [1905]. [2]) Diese Berichte 38, 2196 [1905].
[3]) a. a. O. Seite 2199. [4]) a. a. O. Seite 2512.

Schwalbe nicht wiederholt habe, so will ich seinen Angaben nicht allzu bestimmt widersprechen«[1]).

Eine Widerlegung meiner Versuche kann ich in diesen Aeusserungen nicht entdecken. Hr. Cain sucht nun meine Angaben dadurch zu entkräften, dass er die ausgezeichnete Uebereinstimmung seiner Zahlenwerthe, mit salpetrigsäurehaltigen Lösungen erhalten, mit denjenigen von Hantzsch, an absolut reinen Diazoverbindungen ermittelt, hervorhebt. Danach könnte also der Gehalt an freier, salpetriger Säure von keinem bemerkbaren Einfluss auf die Zersetzungsgeschwindigkeit sein. Beide Autoren benutzten zur Bestimmung des Zersetzungsgrades die gleiche Methode: Messung des entwickelten Stickstoffquantums. Nach meiner Ueberzeugung lässt diese Methode nicht ohne weiteres einen Rückschluss zu auf das, worauf es für den Techniker allein ankommt, wieviel kuppelungsfähige Diazoverbindung nach einer bestimmten Zeit noch vorhanden ist. Für technische Zwecke werden also in erster Linie diejenigen Methoden maassgebend sein, die die Kuppelungsfähigkeit der sich zersetzenden Flüssigkeit prüfen. Nun ist freilich Hr. Cain der Ueberzeugung, dass die Methode der Titration mit kuppelnden Azocomponenten — in dem von mir allein behandelten Fall des *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorids das β-Naphtol — sehr ungenau ist. Hr. Cain schreibt[2]): »Nicoll und ich erprobten die Methode, verliessen sie aber nach sorgfältigen Vorversuchen als unzuverlässig, obwohl der Eine von uns in dieser Methode durch Ausübung in der Technik eine mehrjährige Erfahrung besitzt«. Die mehrjährige Erfahrung kann auch ich für mich in Anspruch nehmen, da ich in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik während 5 Jahren fast täglich Gelegenheit hatte, derartige Titrationen durchzuführen. Ich weiss nicht, welche Diazoverbindung Hr. Cain mit β-Naphtol titrirt hat und bei welcher er ungenaue Zahlen erhielt[3]). Für das *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid behaupte ich jedenfalls, dass die Methode der Titration mit β-Naphtol allen, auch wissenschaftlichen Ansprüchen an Genauigkeit genügt, wie die nachfolgende eingehende Beschreibung zeigen wird:

In einem 3-Litergefäss (Becherglas oder besser Batterieglas »Stutzen«) werden 1.44 g sublimirtes β-Naphtol[4]) mit 2 ccm concentrirter Natronlauge von 30—35 pCt. Gehalt versetzt, 10—20 ccm warmes Wasser hinzugefügt und bis zur völligen Lösung umgerührt. Nunmehr wird mit warmem (ca. 25—30°)

[1]) a. a. O. Seite 2517. [2]) a. a. O. Seite 2512.

[3]) Die Auswahl der Componenten muss natürlich von Fall zu Fall getroffen werden!

[4]) Merck-Darmstadt liefert ein absolut reines Präparat. Für vergleichende Versuche ist die absolute Reinheit übrigens nicht von grundlegender Bedeutung.

Wasser auf 2—2½ Liter verdünnt, mit Essigsäure bis zur sauren Reaction auf Lakmus angesäuert und ca. 50 g krystallisirtes Natriumacetat dazugegeben[1]). Bei diesem Verdünnungsgrade fällt das β-Naphtol aus der sauren Lösung nicht mehr aus. Aus einer Bürette lässt man dann die zu titrirende Diazolösung unter tüchtigem Umrühren hinzufliessen. Der in Wasser total unlösliche Farbstoff fällt fast augenblicklich — eine Wirkung des Salzzusatzes — aus. Nähert man sich mit dem Zusatz der Diazolösung dem muthmaasslichen Ende der Kuppelung, so beginnt man mit Tüpfelproben. Ein Tropfen der Farbstoffbrühe wird auf Filtrirpapier gebracht und der farblose Auslaufrand mit Diazolösung betupft.

Tritt noch momentane Rothfärbung an, so ist weiterer Zusatz von Diazolösung in Mengen von 0.5 ccm nöthig. Ist aber die Rothfärbung undeutlich oder gar verschwunden, so filtrirt man eine Probe (3—4 ccm) der Farbstoffbrühe ab, theilt das Filtrat in 2 Hälften, fügt zur einen 1 Tropfen Diazolösung, zur zweiten 1 Tropfen β-Naphtollösung. Auf weisser Unterlage kann man mit aller Schärfe sogar bei künstlicher Beleuchtung die Roth- oder Rosa-Färbung beobachten. Man macht etwa 4—6 derartige Proben. Wird das Filtrat auch durch β-Naphtol roth, so ist das Ende der Reaction erreicht, das angewendete β-Naphtol ist völlig verbraucht, und die richtige Zahl von Cubikcentimetern Diazolösung liegt zwischen den zwei zuletzt gemachten Ablesungen. Man kann 0.1 ccm Diazolösung noch deutlich wahrnehmen.

Der Verlust von etwa 20 ccm bei der Probeentnahme macht bei 2 Litern keinen bemerkbaren Fehler; auch kann man bei Rothfärbung der Diazolösung die zweite Hälfte der Filtratprobe sparen, kommt also mit noch kleineren Flüssigkeitsmengen aus. Bei einem Verbrauch von 100 ccm Diazolösung kann man bis etwa 99 ccm mit der Tüpfelprobe auskommen. Erst dann muss man Filtratproben entnehmen. In 2 Litern Flüssigkeit sind dann aber nur noch 0.0144 g β-Naphtol in 20 ccm Flüssigkeit, 0.000144 g β-Naphtol = 0.01 pCt.! Analog entsprechen den Ablesungen 99.9 und 100.1 Abweichungen von nur 0.1 pCt. Da 0.1 ccm bequem abgelesen und an dem Grade der Rothfärbung unterschieden werden kann, geht die Genauigkeit bis etwa 0.05 pCt.

Die Methode sollte also in Bezug auf ihre Genauigkeit auch zur Ableitung der Formel genügen. Bei dem von mir beobachteten Einfluss der salpetrigen Säure auf die Haltbarkeit handelt es sich aber garnicht um Zehntelprocente, sondern 15—30 pCt. Es wäre sehr zu wünschen, dass Hr. Cain seine so sorgfältigen, mühsamen und zahlreichen Versuche zur Feststellung einer Formel für die Zersetzungsgeschwindigkeit durch Anwendung der beschriebenen Methode an derjenigen Diazoverbindung wiederholt, die unstreitig die technisch wichtigste ist, das *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid. Werden doch jährlich über 1 Million Kilogramm *p*-Nitranilin diazotirt und zur Kuppelung mit β-Naphtol auf der Faser verbraucht!

---

[1]) Man erkennt die saure Reaction auch schon am völligen Verschwinden der blauen Fluorescenz.

Wenn Hr. Cain als weiteren Beweis der Unzuverlässigkeit der technischen Titrirmethoden anführt, dass die von Hirsch gefundenen Zahlen, wenn man sie nach der Formel umrechnet, recht sehr von einander abweichen, so möchte ich entgegnen, dass eben diese Formel, ihre Richtigkeit für technische Verhältnisse, erst bewiesen werden muss, man also doch nicht diese Formel als Beweis für die Unrichtigkeit entgegenstehender experimenteller Daten ansehen kann!

Hr. Cain legt ferner grossen Werth darauf zu beweisen, dass er durchaus »technisch« gearbeitet habe mit technischem *p*-Nitranilin, mit technischem Nitrit. Er vergisst dabei nur, dass er im Laboratorium von ein und derselben Nitritlösung genau gleiche Cubikcentimeter-Zahlen zu ein und demselben *p*-Nitranilin hinzufügt, während im Grossbetriebe heute ein anderes *p*-Nitranilin, aus einer anderen »Partie« herstammend, als morgen und bald ein mehr, bald ein weniger wasserhaltendes Nitrit zur Anwendung kommt. Dadurch gelangt man aber zu wechselnden Mengen salpetriger Säure und damit zu wechselnder Haltbarkeit der Diazolösung. Es ist durchaus nicht verwunderlich, dass bei genau gleich bleibender Arbeitsweise der Einfluss der salpetrigen Säure nicht erkannt wurde, ihre Menge war eben ziemlich constant. Zudem hat Hr. Cain $4^1/_2$ Mol.-Gew. Salzsäure angewendet, gerade der Ueberschuss an Salzsäure drängt aber die schädliche Wirkung der salpetrigen Säure, wie ich gleich zeigen werde, beträchtlich zurück. Man braucht bei richtiger Wahl der Concentrationsverhältnisse zur Diazotirung nur eine Kleinigkeit mehr als die theoretischen 2 Mol.-Gew. Wenn man in der Technik zuweilen beträchtlich mehr anwendet, so geschieht das, weil einmal eine Diazotirung bei Säureüberschuss sehr viel weniger heikel ist, und dann ferner, weil die Haltbarkeit der Diazolösung erhöht wird. Hr. Cain führt eine Anzahl Versuche mit Benzoldiazoniumchlorid an, die beweisen sollen, dass grössere oder geringere Säuremengen ohne Einfluss auf die Zersetzungsgeschwindigkeit sind. Ich möchte diesen Zahlen diejenigen der folgenden kleinen Tabelle entgegenstellen:

Gehalt im Liter in Grammen					Zeit in Stdn.	Temperatur	Abnahme in Procenten	No. des Versuchs
Diazoverbindung	Freie Salzsäure	Freie salpetr. Säure	Natriumacetat	Salz				
24.4	1.2	0.19	—	—	22	22°	6.8	7a
24.4	2.4	0.19	—	—	22	22°	1.5	7b
17.2	2.1	0.07	—	—	24	22°	0.84	8a
88.2	10.5	0.35	—	—	24	22°	2.4	8b
18.7	1.2	0.19	30	—	22	22°	50.8	9a
25.4	1.2	0.19	30	—	22	22°	54.6	9b

Man ersieht aus Versuch No. 7a und b die ausserordentlich günstige Wirkung des Salzsäureüberschusses. Für Schwefelsäure giebt Hr. Cain die günstige Wirkung zu, versucht jedoch, diese durch Affinität der Säure zum Wasser, wodurch die normale Reaction des Diazosalzes mit dem Wasser beeinträchtigt werde, zu erklären. Für Salzsäure ist diese Erklärung aber wohl nicht stichhaltig.

Eine grosse Zahl von Versuchen hat mein Herr Gegner angeführt, um darzuthun, dass die Gegenwart von Natriumacetat ohne Einfluss auf die Zersetzungsgeschwindigkeit ist. Bereitet man sich zwei Diazolösungen gleicher Concentration, deren eine jedoch mit Natriumacetat versetzt ist, so kann man sich schon durch den Augenschein von dem höheren Zersetzungsgrade der acetathaltigen Lösung überzeugen. Nicht ohne Grund findet sich in allen Diazotirvorschriften der grossen Farbenfabriken der Vermerk, dass man der mineralsauren Lösung erst unmittelbar vor dem Gebrauch Natriumacetat zusetzen dürfe. Die in meiner ersten Mittheilung gegebene Tabelle zeigt zur Genüge zahlenmässig die ausserordentlich beschleunigte Zersetzung.

Bezüglich des Einflusses der Concentration liegt die Sache ähnlich. Die wissenschaftliche Forschung hat ergeben, dass die Concentration ohne Einfluss ist; dem gegenüber steht aber die technische Erfahrung, dass hoch concentrirte Diazolösungen zu rascher Zersetzung neigen. Weil ich für diese Widersprüche in dem bisher für bedeutungslos angesehenen Gehalt an salpetriger Säure einen möglichen Grund zu erkennen glaubte, habe ich diesen Punkt zur Sprache gebracht. Die Versuche No. 8 und 9 der oben gegebenen Tabelle beweisen meine Behauptung.

Bezüglich der von Hrn. Cain beigebrachten Zahlen über gleiche Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazoniumsalze verschiedener Säuren möchte ich vor der Hand nur constatiren, dass die technische Erfahrung auch in diesem Punkte sich nicht mit dem Ergebniss der Cain-schen Versuche im Einklang befindet. Die Ursache der mangelnden Uebereinstimmung wird, wie ich oben ausführte, wohl in der Untersuchungsmethode liegen.

Wie ich zum Schluss zusammenfassend noch einmal betonen möchte, wird die Haltbarkeit des *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorids verringert

1. durch den Gehalt der Lösungen an freier, salpetriger Säure,
2. durch hohe Concentration der Diazolösung,
3. durch Abwesenheit von Mineralsäuren,

4. durch Einwirkung des Lichtes, insbesondere des directen Sonnenlichtes;

sie wird erhöht

5. durch Gegenwart überschüssiger Mineralsäure,
6. durch Anwesenheit grösserer Mineralsalzmengen.

Darmstadt, den 12. August 1905.

---

542. K. Brand: Ueber die Herstellung von β-Arylhydroxylaminen durch elektrochemische Reduction von aromatischen Nitrokörpern.

[Mittheilung a. d. physikalisch-chemischen Institut der Universität Giessen. (Prof. Dr. K. Elbs)].

(Eingegangen am 15. August 1905.)

Gelegentlich der Untersuchung der elektrochemischen Reduction von aromatischen Dinitrokörpern, über die ich in einiger Zeit berichten werde, fand ich eine Methode zur Herstellung von β-Arylhydroxylaminen durch elektrochemische Reduction aromatischer Nitrokörper, die ich schon jetzt mittheilen möchte.

Auf chemischem Wege gelingt die Herstellung der β-Arylhydroxylamine nach der bekannten Wohl-Bamberger'schen Methode[1]) sehr leicht. Auf elektrochemischem Wege gelang es Haber[2]), das β-Phenylhydroxylamin als Zwischenproduct bei der Reduction des Nitrobenzols zu fassen. Er reducirte das eine Mal Nitrobenzol in 50-procentiger Essigsäurelösung, das andere Mal in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung, der er zur Verminderung der Hydroxylionenconcentration Chlorammonium zufügte. Als Kathode fand beide Male eine hohle Platinspirale Verwendung, die gleichzeitig als Kühler diente. Nach der ersteren Methode erhielt er ca. 10 pCt., nach der letzteren etwa 38 pCt. Ausbeute an Phenylhydroxylamin.

In recht guter Ausbeute und ohne grosse Kosten in Bezug auf Apparatur lässt sich die Herstellung der Arylhydroxylamine erreichen, wenn man als Kathodenflüssigkeit eine Lösung von Essigsäure und Natriumacetat in Wasser oder sonstigen Lösungsmitteln anwendet. Natriumacetat drängt bekanntlich die Wasserstoffionenconcentration in

---

[1]) Diese Berichte 27, 1347, 1548 [1894]. D. R.-P. 84138 [1893]: diese Berichte 31, 2543 [1898].

[2]) Haber, Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 506 ff. [1897/98]; 5, 77, [1898/99]; Haber und Schmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. 32, 271 ff.

verdünnter Essigsäurelösung auf einen ganz geringen Betrag zurück, sodass derartige Lösungen praktisch neutral sind. Eine Condensation des Phenylhydroxylamins mit dem entstehenden Nitrosobenzol findet also nicht bezw. nur in ganz geringem Betrage statt. Ausserdem hat aber eine solche Lösung vor reiner, verdünnter Essigsäure noch den Vorzug der guten Leitfähigkeit, die einen geringen Energieaufwand und eine minimale Wärmeentwickelung im Elektrolyten bedingt. Als Kathodenmaterial fand das billige und bequeme Nickeldrahtnetz, welches von Elbs[1]) eingeführt wurde, Anwendung. Eine Bleischlange diente als Anode und zu gleicher Zeit als Kühler für das Bad. Anoden- und Kathoden-Raum waren durch ein Diaphragma getrennt.

Reduction des Nitrobenzols.

Bad: ein Glasstutzen mit einer 750 ccm grossen Thonzelle, die als Kathodenraum diente. Um sie herumgewickelt ein möglichst langes Bleirohr als Anode. Man lässt durch dieses Wasser strömen, damit die Temperatur etwa 20—25° beträgt[2]).

Kathodenflüssigkeit: eine feine Suspension von 50.0 g Nitrobenzol in einer Lösung von 20.0 g Natriumacetat und 15.0 ccm Eisessig in 300—400 ccm Wasser.

Ein Witt'scher Rührer sorgte für gute Mischung der Kathodenflüssigkeit.

Anodenflüssigkeit: verdünnte Schwefelsäure.

Kathodenoberfläche (einseitig): 3—4 qdcm.

Bei einer Spannung von 6—8 Volt arbeitete ich mit einer Stromstärke von 6—10 Amp. Eingeleitet wurde etwas mehr als die theoretische Strommenge. (Uebrigens setzt prompt nach dem Einleiten der theoretischen Strommenge an der Kathode lebhafte Wasserstoffentwickelung ein, wie nach Haber zu erwarten war.)

Kathode und Thonzelle haben sich mit feinen, fast weissen Krystallen von Phenylhydroxylamin überzogen, die man nach dem Ausgiessen der Kathodenflüssigkeit mit lauwarmem Wasser weglöst. Sowohl die Kathodenflüssigkeit wie diese Lösung filtrirt man und kühlt sie mit Eis stark ab. Schon so scheiden sich lange, glänzende, rein weisse Nadeln von Phenylhydroxylamin ab und durchsetzen die ganze Flüssigkeit. Man saugt sie ab und sättigt die Mutterlaugen mit fein pulverisirtem Kochsalz, worauf neue Mengen von Phenylhydroxylamin

---

[1]) Vergl. Elbs, Uebungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate.

[2]) Trotz der Sommerwärme gelang es mir leicht, die Temperatur auf 20° zu halten, bei einer Stromstärke von 10 Amp.

von ebenfalls weisser Farbe abgeschieden werden. Nach dem Abpressen auf Thon waren es 32 g im Durchschnitt.

Aus Petroläther krystallisirte das Product in feinen, weissen Nadeln vom Schmp. 81—82°.

Azoxybenzol hatte sich wenig gebildet — manchmal nur einige Tropfen. Sie waren durch Filtriren entfernt worden, dagegen war etwas Anilin entstanden.

Reduction des *p*-Chlor-nitrobenzols.

Die Kathodenflüssigkeit ist eine Lösung von 25.0 g *p*-Chlornitrobenzol in 200.0 ccm Alkohol, die man durch kräftiges Rühren mit einer Lösung von 20.0 g Natriumacetat und 10.0 ccm Eisessig in 100.0 ccm Wasser mischt. Die Versuchsbedingungen sind sonst die gleichen wie vorhin. Nach Beendigung der Elektrolyse neutralisirt man mit gebrannter Magnesia und destillirt den Alkohol im Vacuum rasch ab. Man erhält so eine wässrige Flüssigkeit und ein Oel, das bald erstarrt. Erstere lässt beim Abkühlen mit Eis und Sättigen mit Kochsalz feine Blättchen fallen, die man sammt dem erstarrten Oel aus Petroläther umkrystallisirt. So erhält man reines *p*-Chlorphenylhydroxylamin vom Schmp. 87—88°, wie ihn Bamberger und Knecht[1]) angeben.

Es gelang mir, auch das *m*-Nitrophenylhydroxylamin herzustellen. Ueber diesen Körper soll im Zusammenhang mit der elektrochemischen Reduction des *m*-Dinitrobenzols berichtet werden.

Nach der Elbs'schen Theorie[2]) der elektrochemischen Reduction der *o*- und *p*-Nitraniline und *o*- und *p*-Nitrophenole war zu erwarten, dass *o*-Nitroacetanilid ein Hydroxylaminderivat giebt. Vorläufige Versuche haben thatsächlich das Vorhandensein eines solchen Körpers in der Kathodenflüssigkeit ergeben. Hr. Dr. Stohr hatte die Güte, die weitere Untersuchung des *o*-Nitroacetanilids zu übernehmen.

Zum Schlusse möchte ich noch erwähnen, dass ich den Einfluss des Kathodenmaterials auf die Ausbeuten an Hydroxylamin bei der Reduction von Nitrokörpern nach der obigen Methode noch genau verfolgen werde.

Giessen, den 14. August 1905.

---

[1]) Diese Berichte 29, 864 [1896].

[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 134 [1900/1901].

543. A. Hantzsch: Die Constitution des Frémy'schen Sulfazilats und des Pelouze'schen Nitrosulfats.

(Eingegangen am 15. August 1905.)

Unter diesem Titel hat kürzlich E. Divers[1]) gegenüber meinen Anschauungen über die Natur der obengenannten Salze nach seiner Meinung »Thatsachen dargelegt, welche die Constitution dieser beiden Salze festzustellen gestatten« und zwar angeblich im Sinne der von ihm vertretenen Ansichten.

Wenn Divers für Frémy's Kaliumsulfazilat, das ich zusammen mit W. Semple in zwei Modificationen nachgewiesen und als ein Stickstoffperoxyd erkannt habe, in welchem ein Sauerstoffatom durch zwei Sulfonatreste $(SO_3K)_2$ ersetzt ist, die folgenden speciellen Structurformeln nachgewiesen haben will:

Dimolekular	Monomolekular
$(SO_3K)_2N.O.O.N(SO_3K)_2$	$(SO_3K)_2N.O$

und hieraus sogar »den Schluss gezogen hat, dass wir hier endlich einen definitiven Beweis für die Constitution des Stickstoffperoxyds besitzen«.

Dimolekular	Monomolekular
O:N.O.O.N:O	O:N.O,

so beschränke ich mich gegenüber derartigen »definitiven Beweisen« — wohl in Uebereinstimmung mit allen modernen Chemikern — nach wie vor auf die Erklärung, dass rein chemische Formulirungen des Reactionsumsatzes überhaupt nicht im Stande sind, die seit Jahrzehnten ohne Erfolg behandelte Frage nach der Werthigkeit von Stickstoff und Sauerstoff in Stickperoxyd zu beantworten. Sie bleibt nach wie vor ungelöst — und damit natürlich auch die Frage nach der Structurformel des Frémy'schen Salzes, das ich wegen seiner Analogie mit Stickperoxyd Stickoxyddisulfonat genannt habe.

Anders verhält es sich mit der Frage nach der Constitution des sogen. Kaliumnitrosulfats von Pelouze, das nach mir die Sulfonatformel $KO_2N_2.SO_3K$, nach Divers die Sulfatformel $KO.N:N.O.SO_3K$ besitzt. Hierbei müssen zunächst einige Unrichtigkeiten in Divers' Arbeit berichtigt werden. Divers bemängelt, soweit ich seine Bemerkungen über die Nomenclatur verstehen kann, »den von Hantzsch gebrauchten Namen »Oxysulfonat«. Thatsächlich habe ich aber nur den von der Darstellung des Salzes abgeleiteten und bereits vorhandenen Namen »stickoxydschwefligsaures Salz« übernommen, aber vor allem

[1]) Diese Berichte 38, 1874 [1905].

den rationellen Namen »Isonitraminsulfonat«, entsprechend der von mir dem Salz ertheilten Formel $KO.SO_2.N_2O.OK$ vorgeschlagen, weil das Salz analog den organischen »Isonitraminen« W. Traube's aus Stickoxyd und Natrium-Acetessigester bezw. Malonsäureester gebildet und deshalb nach meiner Auffassung auch analog constituirt ist.

Zweitens ist der in meiner Abhandlung[1]) über die Natur dieses Salzes enthaltene Satz, dass Alkylverbindungen Nichtelektrolyte sind, in Divers' Arbeit angeführt als »Hantzsch's Ausspruch, Alkalisalze seien Nichtelektrolyte«. Dieses sinnentstellende Citat ist allerdings nach den mir von der Redaction freundlichst ertheilten Aufschlüssen auf einen Druckfehler zurückzuführen, wonach das in Divers' Manuscript enthaltene Wort »Alkylsalze« versehentlich in »Alkalisalze« verwandelt worden ist. Da aber in einer nachträglichen Berichtigung Divers[2]) zwar zwei andere, nicht aber dieses Versehen corrigirt hat, muss dies hiermit durch mich geschehen.

Völlig unrichtig ist es endlich, wenn Divers in seinem Schlusssatz behauptet: »Haga und ich (Divers) stehen nicht allein da in der Bekämpfung der Ansichten von Hantzsch und Semple« (für die ich übrigens allein die Verantwortung übernehme), und wenn er sich hierbei auf Lachman und Thiele beruft, wonach das Salz deshalb nicht der von mir vorgeschlagenen Formel entsprechen könne, weil es kein Nitramid liefere. Hrn. Divers sind hiernach bedauerlicher Weise meine ausführlichen Widerlegungen dieses Einwurfs[3]) ganz unbekannt geblieben, in denen ich bewiesen habe, dass das Salz aus Stickoxyd und Kaliumsulfit genau wie W. Traube's Salze aus Stickoxyd und organischen Estern $R.N_2O_2Me$ nicht zur Gruppe der Nitramine, sondern der Isonitramine gehört, und dass es deshalb beim Ersatz der Gruppe R durch Wasserstoff garnicht (wie die Nitramine) Nitramid, sondern nur die isomere, untersalpetrige Säure erzeugen kann, die also »Isonitramid« (oder in der tautomeren Form Nitrosohydroxylamin) ist. Gerade hiernach ist das Additionsproduct SO_3K_2, N_2O_2 auch zufolge seiner Spaltung ein Isonitramin, $KOSO_2.N_2O_2K$ — und die Berufung von Divers auf Thiele und Lachman hinfällig.

Aber auch die Bildung des Salzes ist mit Divers' Auffassung, wonach es sich entsprechend der Formel $KO.SO_2.O.N:N.OK$ von einem gemischten Anhydrid der Schwefelsäure und der untersalpetrigen Säure ableiten würde, nicht vereinbar. Zunächst ist es nicht richtig, dass, wie Divers (l. c. S. 1875) sagt, »in Wasser gelöstes Kaliumsulfit sich mit Stickoxyd verbindet; ebenso wie es nicht richtig ist, was Divers auf S. 1876 sogar gesperrt hervorhebt, dass das Salz entstehen kann, selbst

[1]) Diese Berichte 28 2753 [1895]. [2]) Diese Berichte 38, 2252 [1905].
[3]) Ann. d. Chem. 292, 358; 299, 67.

wenn Alkali vorhanden ist. Denn es ist umgekehrt hervorzuheben, dass das Salz überhaupt nur entstehen kann, wenn freies Alkali im Ueberschusse vorhanden ist. Salze von Anhydrosäuren entstehen und bestehen aber bekanntlich niemals in überschüssig-alkalischer Lösung, und schon deshalb kann Divers' Anhydroformel nicht richtig sein. So ist auch die Beständigkeit des Salzes in alkalischer Lösung, d. i. seine Nichtspaltbarkeit durch Alkalien in Sulfat und Hyponitrit nicht, wie Divers (S. 1876 unten) meint, »scheinbar ein gewichtiger Einwand« gegen seine Formel, sondern thatsächlich ein solcher. Denn wenn Divers diese Behauptung durch den Hinweis auf die Alkalistabilität des Salzes $KO.SO_2.O.N(SO_3K)_2$ zu stützen glaubt, so ist dies deshalb hinfällig, weil beide Salze garnicht analog constituirt sind. Das letzterwähnte Salz leitet sich eben nicht von einem gemischten Säureanhydrid, sondern vom Hydroxylamin ab und spaltet sich einfach deshalb nicht durch Alkalien in Sulfat und Hydroxylamindisulfonat, weil bekanntlich in allen Hydroxylaminderivaten $XO.NR_2$ der Säurerest X garnicht nach Art der Säureanhydride, sondern eher nach Art der Ester gebunden ist und deshalb sehr fest haftet. Das Verhalten dieses Salzes $KO.SO_2.O.N(SO_3K)_2$ vermag also die nach wie vor mit Divers' Anhydridformel unvereinbare Alkalistabilität des Isonitraminsulfonats nicht zu stützen. Dasselbe gilt von der Behauptung Divers', wonach seine Beobachtung, dass »dieses Salz in Gegenwart von Alkohol durch Alkali thatsächlich zersetzt wird und zwar zu einem Sulfat« angeblich »den besten Beweis dafür liefert, dass das Salz ein Sulfat und nicht ein Sulfonat ist«; denn die Begründung, dass »kein Fall bekannt ist, in welchem ein Sulfat und nicht ein Sulfit[1]) das Product der Hydrolyse eines Sulfonats in alkalischer Lösung ist«, wird hinfällig deshalb, weil es sich in diesem Falle garnicht um eine Hydrolyse oder Alkoholyse, d. i. nicht um eine Spaltung durch Wasser oder Alkohol, sondern um eine intramolekulare Zersetzung handelt: das Salz wird durch Alkali nicht in Sulfat übergeführt, sondern gerade umgekehrt vor dieser Zersetzung geschützt; es kann deshalb garnicht, wie dies Divers darstellt, »in Gegenwart von Alkohol durch Alkali zersetzt werden«, da eine Hydrolyse, die durch Alkali allein nicht eintritt, auch durch den Nichtelektrolyten Alkohol nicht eintreten oder nicht beschleunigt werden kann. Es handelt sich hierbei also um eine intramolekulare Zersetzung anderer Art, und zwar ähnlich der, wie sie in rein wässriger Lösung oder mit dem festen Salze (in Sulfat und Stickoxydul) erfolgt — wobei es für die hier discutirte Frage ganz unwesentlich ist, welche specielle Rolle der Alkohol bei diesem

[1]) An der betr. Stelle sind in Divers' Originaltext irrthümlicher Weise die Wörter »Sulfat« und »Sulfit« leider mit einander vertauscht worden.

Vorgang spielt, durch den die Gruppe SO_3K auf Kosten des Sauerstoffs der Gruppe N_2O_2K schliesslich zu Sulfat oxydirt wird. Jedenfalls beweist diese Reaction ebenso wie alle übrigen, die aus dem Isonitraminsulfonat Sulfat erzeugen, nicht im geringsten, dass das ursprüngliche Salz wirklich ein Sulfat ist. So ist auch die Bildung von Sulfat aus dem Salz durch Natriumamalgam, von der Divers sagt: »es ist nicht denkbar, dass das Natrium ein Sulfonat in ein Sulfat umwandle«, auf's einfachste durch meine Sulfonatformel erklärbar. Bei dieser Reduction entsteht neben Schwefelsäure gleichzeitig Hydrazin — beide jedenfalls als Spaltstücke des aus Isonitraminsulfonat, $KO.SO_2.N_2O_2K$, zuerst entstehenden Hydrazinsulfonats, $KO.SO_2.N_2H_3$. Denn die Behauptung Divers', dass die Nichtauffindung des Hydrazinsulfonats einen Gegenbeweis gegen meine Formel bilde, steht völlig in der Luft, da die Hydrazinsulfonsäure nicht bekannt ist und ihre Eigenschaften nicht prognosticirt werden dürfen. Es ist durchaus zulässig, anzunehmen, dass Hydrazinsulfonsäure unter den eingehaltenen Reactionsbedingungen in Hydrazin und Sulfat gespalten werde, zumal, wie bestätigt werden konnte, schon die Amidosulfonsäure in alkalischer Lösung ziemlich rasch in Ammoniak und Sulfat gespalten wird.

Fundamental wichtig, weil nur durch meine Sulfonatformel $KO.SO_2.N_2O_2K$ erklärlich und durch Divers' Sulfatformel $KO.SO_2.O.N:N.OK$ völlig unerklärlich, ist aber die von Divers selbst nachgewiesene Bildung von Aminosulfonat aus dem Salze durch Natriumamalgam. Denn Divers sagt zwar, »die Bildung dieser Substanz ist durch keine der beiden Formeln leicht zu erklären«, bleibt aber jeden Beweis für diese Behauptung hinsichtlich meiner Formel schuldig — denn die im Anschluss hieran ausgesprochene Ansicht, dass meine Formel die Bildung von Hydrazin nicht erklären könne, ist, wie oben dargethan, unrichtig.

Divers' Formel ist eine Sulfatformel; aus einem Sulfat kann aber in wässrig-alkalischer Lösung ein Aminoderivat der Schwefelsäure ebenso wenig entstehen, wie z. B. Aminomethan aus Methylnitrit. Da sich aber Aminosulfonsäure bildet, so ist dies nur möglich, wenn in dem ursprünglichen Salz der Sulfonsäurerest mit dem Stickstoff (also nicht mit dem Sauerstoff) verbunden ist, ebenso wie die Bildung von Aminomethan aus dem Isomeren des Methylnitrits, dem Nitromethan, nur möglich ist, weil in Letzterem das Methyl mit dem Stickstoff (also nicht mit dem Sauerstoff) verbunden ist. So bedeutet die Bildung von Aminosulfonat aus Isonitraminsulfonat einen unumstösslichen Beweis für die Richtigkeit meiner Auffassung und gegen die Richtigkeit von Divers' Formel für jeden, der die allgemein gültigen Principien der Constitutionsbestimmung anerkennt.

544. J. v. Braun und A. Steindorff: Synthese des Hexamethylenimins, des Ringhomologen des Piperidins.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. August 1905.)

Vor einer Anzahl von Jahren[1]) hat bekanntlich Gabriel gezeigt, dass man Trimethylenbromid, Br.$[CH_2]_3$.Br, dadurch, dass man ein Bromatom durch den Phenoxylrest, das andere durch die Cyangruppe ersetzt [C_6H_5O.$[CH_2]_3$.CN], diese Letztere reducirt [C_6H_5O.$[CH_2]_4$.NH_2], und das Phenoxyl durch Chlor ersetzt, in δ-Chlorbutylamin, Cl.$[CH_2]_4$.NH_2, überführen kann, welches durch intramolekularen Ringschluss Pyrrolidin, $[CH_2]_4$>NH, liefert.

Nachdem dem Einen von uns vor einiger Zeit[2]) die Ausarbeitung einer ergiebigen Darstellungsmethode für das zweithöhere Homologe des Trimethylenbromids, das 1.5 Dibrompentan, Br.$[CH_2]_5$.Br, gelungen war, wurde auch die Aussicht eröffnet, auf einem ganz analogen Wege zu dem zweithöheren Homologen des δ-Chlorbutylamins, dem ζ-Chlorhexylamin, Cl.$[CH_2]_6$.NH_2, und hieraus zu dem siebengliedrigen, cyclischen Imin, dem Ringhomologen des Piperidins, $[CH_2]_6$>NH, zu gelangen. Diese Aussicht rückte in greifbare Nähe, nachdem es uns gemeinsam nach einer Reihe von Vorversuchen gelungen war, zum zweithöheren Homologen des 1.3-Phenoxycyantrimethylens — dem ε-Phenoxycapronsäurenitril, C_6H_5O.$[CH_2]_5$.CN, zu gelangen[3]), denn es blieben dann bis zur vollständigen Lösung der Aufgabe nur noch drei Etappen übrig: das Nitril musste zum phenoxylirten Amin reducirt, dieses Letztere in die gechlorte oder gebromte Base Cl.$[CH_2]_6$.NH_2 resp. Br.$[CH_2]_6$.NH_2 übergeführt, und aus einer dieser beiden intramolekular Halogenwasserstoff abgespalten werden. Ueber die nunmehr gelungene Lösung dieser Aufgabe möchten wir im Folgenden berichten.

Die Reduction des Nitrils zur Base und die Reindarstellung dieser Letzteren bot keine Schwierigkeiten. Der Ersatz des Phenoxyls in der phenoxylirten Base durch Chlor oder Brom bei der Einwirkung von Chlor- oder von Brom-Wasserstoff wollte uns zwar im Anfang, als wir in Anlehnung an die üblichen Vorschriften bei höherer Temperatur arbeiteten, nicht glatt gelingen, konnte aber schliesslich durch eine Modification der Arbeitsbedingungen bequem erreicht werden. Dagegen stiessen wir bei der Ausführung der dritten Reaction auf Erscheinungen, die man nicht hatte mit Sicherheit voraussehen können. Es zeigte sich nämlich, dass die Halogenwasserstoffabspal-

[1]) Diese Berichte 24, 3231 [1891].

[2]) Diese Berichte 37, 3210 [1904]; 38, 2336 [1905].

[3]) Diese Berichte 38, 169, 956 [1905].

tung aus dem ζ-Chlor- oder ζ-Brom-Hexylamin zwar glatt und leicht erfolgt, dass sie sich aber nur zum geringen Teil intramolekular abspielt, zum weitaus grösseren extramolekular verläuft. Das Hexamethylenimin stellt nur einen geringen Theil des Reactionsproductes dar, während der weitaus grössere aus einer mit dem Hexamethylenimin isomeren Base besteht, welche den Stickstoff gleichfalls nur in secundärer Bindung enthält und zweifelsohne eine durch Verkettung mehrerer (wahrscheinlich zweier) Moleküle des halogenirten Amins entstandene cyclische Poly-Iminbase nach Art des Piperazins, $NH<{[CH_2]_2 \atop [CH_2]_2}>NH$, und des Marckwald'schen[1]) *Bis*-Trimethylenimins, $NH<{[CH_2]_3 \atop [CH_2]_3}>NH$, darstellt.

Dieses Resultat ist nun ausserordentlich interessant, wenn man es mit den bei der intramolekularen Veränderung der niederen Homologen des ζ-Halogenhexylamins erhaltenen Resultaten vergleicht. Von diesen scheinen nur das δ-Chlorbutylamin, $Cl.[CH_2]_4.NH_2$, und das ε-Chlor- (oder Brom-) Amylamin, $Cl.[CH_2]_5.NH_2$[2]), einen glatten Ringschluss zum Pyrrolidin resp. Piperidin, $[CH_2]_4>NH$ und $[CH_2]_5>NH$, zu erleiden. Beim γ-Chlor- (resp. Brom-) Propylamin, $Cl.[CH_2]_3.NH_2$[3]), und dem β-Chlor- (resp. Brom-) Aethylamin, $Cl.[CH_2]_2.NH_2$[4]), stellen die Producte der intramolekularen Umsetzung: das Trimethylenimin, $[CH_2]_3>NH$, und das Aethylenimin, $[CH_2]_2>NH$ (Gabriel's »Vinylamin«), gleichfalls nur einen kleinen Theil der Reactionsmasse dar, während der Rest in anderer Weise — vielleicht auch unter extramolekularer Bildung der cyclischen *Bis*-Iminbasen[5]) — verändert wird. Der Pyrrolidinring bildet sich bekanntlich leichter als der Piperidinring[6]), wenn zu einer Bildung der beiden durch intramolekulare Alkylirung die Gelegenheit vorhanden ist; wir haben demnach in dem fünfgliedrigen Iminring, ähnlich wie in den fünfgliedrigen Pentamethylenkohlenstoffringen, ein Maximum von Stabilität zu erblicken; bei der Abnahme der Gliederzahl des ringförmigen Pyrrolidins nimmt die Beständigkeit ab, bei der Zunahme aber auch; diese Abnahme ist beim Uebergang zum Piperidin eine verhältnissmässig geringe, ähnlich wie auch die Cyclo-Hexamethylenderivate sich noch als ganz beständig erweisen und synthetisch leicht erhalten werden können; sie ist, wie die vorliegende Untersuchung zeigt, beim Uebergang zum Hexa-

---

[1]) Diese Berichte 32, 2038 [1899].

[2]) Gabriel, diese Berichte 25, 415 [1892].

[3]) Gabriel und Weiner, diese Berichte 21, 2669 [1888].

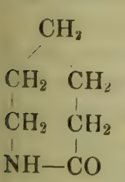
[4]) Diese Berichte 21, 1053, 2665 [1888]; 28, 2929 [1895].

[5]) Knorr, diese Berichte 37, 3507 [1904].

[6]) Vergl. z. B. Willstätter, diese Berichte 33, 365 [1900].

methylenimin bereits gross, entsprechend der geringeren Beständigkeit und der bedeutend schwierigeren Bildung der Kohlenstoffsiebenringe. Interessant gestaltet sich nun für die cyclischen Imine die Frage nach dem Einfluss einer weiteren Vergrösserung der Gliederzahl; denn aus dem Dekamethylendiamin, $[CH_2]_{10}[NH_2]_2$, hat ja Krafft[1]) durch intramolekulare Ammoniakabspaltung, das, wie es scheint, leicht entstehende und ganz beständige Dekamethylenimin, $[CH_2]_{10}>NH$, isolirt, und es ist vorläufig nicht anzunehmen, dass die neben dem Hexamethylenimin entstehende, in dieser Abhandlung beschriebene, polymere Base etwas anderes, als das *Bis*-Hexamethylenimin, $NH<\genfrac{}{}{0pt}{}{[CH_2]_6}{[CH_2]_6}>NH$, also ein zwölfgliedriges cyclisches Imin ist. Wenn die Sache aber so liegt, dann wird man vielleicht bei einer Vergrösserung der Gliederzahl des Hexamethylenimins wieder zu einem Punkt gelangen, von dem ab eine Erhöhung der Stabilität der Ringcomplexe wahrzunehmen ist, d. h., man hätte es dann mit einer periodischen Abhängigkeit der Festigkeit der Iminringe von der Gliederzahl zu thun[2]). Wir hoffen, diese Frage wenigstens für die achtgliedrigen Ringe durch Untersuchung des kürzlich dargestellten η-Chlorheptylamins, $Cl.[CH_2]_7.NH_2$[3]) zu lösen[4]), und werden vielleicht mit der Zeit Mittel und Wege finden, um auch zu den übrigen, noch fehlenden Zwischengliedern zwischen dem Hexa- und dem Deka-Methylenimin zu gelangen.

Das Hexamethylenimin haben wir bisher nur in einer Menge isoliren können, welche eine sichere Feststellung seiner Natur gestattet; dabei fanden wir, dass es vollständig verschieden von der Base ist, welche Wallach[5]) vor einigen Jahren aus Hexanonisoxim



(vergl. nebenstehende Formel) durch Reduction gewonnen und als Hexamethylenimin angesprochen hat; neueren Untersuchungen zufolge, über die Hr. Geh.-Rath Wallach in der nächsten Zeit berichten wird, ist diese Verschiedenheit dadurch zu erklären, dass die bei der Reduction des Hexanonisoxims entstehende Base kein reines Product ist und wesentlich wohl aus dem mit dem Hexamethylenimin isomeren Hexahydroanilin, $C_6H_{11}.NH_2$, besteht.

---

[1]) Diese Berichte 25, 2252 [1892].

[2]) Aehnliche Ansichten über eine solche periodische Abhängigkeit hat bereits Krafft ausgesprochen. Vergl. diese Berichte 25, 2252 [1892].

[3]) J. v. Braun und C. Müller, diese Berichte 38, 2347 [1905].

[4]) Bei der Schwierigkeit der Bildung des achtgliedrigen Bistrimethylenimins wird voraussichtlich auch das Heptamethylenimin, $[CH_2]_7>NH$, ähnlich dem Hexamethylenimin, sich nur schwer bilden.

[5]) Ann. d. Chem. 324, 292 [1902].

Darstellung des Ausgangsmaterials.

Das für die Darstellung des ζ-Phenoxyhexylamins dienende Phenoxycapronsäurenitril braucht nicht absolut rein zu sein, da man in der Schwerlöslichkeit des salzsauren Salzes der phenoxylirten Base ein bequemes Mittel besitzt, um diese leicht zu reinigen. Nachdem man also Dibrompentan mit Phenolnatrium umgesetzt hat, braucht man nicht das in der Reactionsmasse enthaltene, zur Condensation mit Cyankalium dienende 1.5-Bromphenoxypentan, $Br.[CH_2]_5.OC_6H_5$, durch langes Fractioniren rein herauszuarbeiten, sondern kann ruhig die von etwa 130—200° (20 mm) siedende, mit etwas Dibrompentan und Diphenoxypentan verunreinigte Fraction verwenden. Nachdem man sie mit überschüssigem Cyankalium in alkoholisch-wässriger Lösung in der bereits angegebenen Weise[1]) condensirt hat, bläst man den Alkohol mit Wasserdampf ab, nimmt das Reactionsproduct mit Aether auf, trocknet und destillirt den Aether ab. Aus 250 g Dibrompentan erhält man so 110—115 g (ca. 55 pCt. der Theorie) des noch braun gefärbten, beim Abkühlen erstarrenden Nitrils der ε-Phenoxycapronsäure, welches als Verunreinigungen geringe Mengen Pimelinsäurenitril, $CN.[CH_2]_5.CN$, (aus Dibrompentan entstanden), und 1.5-Diphenoxypentan, $C_6H_5O.[CH_2]_5.OC_6H_5$, enthält.

ζ-Phenoxy-hexylamin, $C_6H_5O.[CH_2]_6.NH_2$.

Reducirt man das Nitril in der üblichen Weise mit der doppelten Gewichtsmenge Natrium in absolut-alkoholischer Lösung, so erhält man nach dem Abblasen des Alkohols mit Wasserdampf ein gelb gefärbtes, schwach basisch riechendes Oel, welches mit Wasserdampf nur sehr wenig flüchtig ist und aus der Luft begierig Kohlensäure anzieht. Man schüttelt mit Aether aus, entzieht dem Aether die Base durch Salzsäure und dampft die salzsaure Lösung ein. Es beginnt alsbald die Abscheidung des schwer löslichen, salzsauren Salzes vom Phenoxyhexylamin, welches, nachdem die Lösung ziemlich weit eingeengt ist, scharf abgesaugt, mit salzsäurehaltigem Wasser nachgewaschen und getrocknet wird. Die Ausbeute aus je 100 g Nitril beträgt bei einiger Uebung rund 100 g Salz (ber. 120 g). Eine kleine Quantität ist noch in den Laugen enthalten; dieselbe erhält man aber beim Eindampfen, falls das Nitril pimelinsäurenitrilhaltig war, mit salzsaurem Heptamethylendiamin vermengt.

Aus dem salzauren Salz setzt Natronlauge das Phenoxyhexylamin als farbloses, schwach basisch riechendes Oel in Freiheit, das unter 15 mm Druck bei 167—169° überdestillirt und in Eis zu einer weissen, bei Zimmertemperatur wieder schmelzenden Krystallmasse erstarrt. Die Base zieht aus der Luft begierig Kohlensäure an, wes-

[1]) Diese Berichte 38, 964 [1905].

halb wir uns auf die Analyse der Salze und Derivate beschränken mussten.

Das Chlorhydrat erhält man beim langsamen Erkalten einer schwach salzsauren, heiss gesättigten, wässrigen Lösung in derben, prismatischen Krystallen, welche nach dem Trocknen bis zur Gewichtsconstanz über Natronkalk bei 140° schmelzen.

0.1685 g Sbst.: 0.1042 g AgCl.

$C_6H_5O.[CH_2]_6.NH_2.HCl$. Ber. Cl 15.46. Gef. Cl 15.26.

Mit Platinchlorwasserstoffsäure entsteht ein in kaltem Wasser fast unlösliches, in heissem schwer lösliches Platindoppelsalz, das aus heissem Wasser in kleinen, gelbrothen Kryställchen erhalten wird. Dieselben beginnen sich bei 191° zu schwärzen und sind bei 199° geschmolzen.

0.1202 g Sbst.: 0.1584 g CO_2, 0.0515 g H_2O. — 0.2442 g Sbst.: 0.0594 g Pt.

$(C_6H_5O.[CH_2]_6.NH_2.HCl)_2PtCl_4$. Ber. C 36.18, H 5.08, Pt 24.47.
Gef. » 35.94, » 4.80, » 24.32.

Das Pikrat fällt aus der ätherischen Lösung beim Vermischen der Componenten langsam in gelben Krystallen aus, die sich sehr leicht in Alkohol lösen. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether schmilzt das Salz bei 135°.

0.1897 g Sbst.: 22.1 ccm N (15°, 748 mm).

$C_6H_5O.[CH_2]_6.NH_2.C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 13.21. Gef. N 13.43.

Die Benzoylverbindung scheidet sich, nach Schotten-Baumann dargestellt als weisse, feste Masse ab, welche sich schwer in Aether löst (genau wie das kürzlich[1]) beschriebene, niedere Homologe $C_6H_5O.[CH_2]_5.NH.CO.C_6H_5$), leichter von Alkohol aufgenommen wird und nach dem Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol bei 80° schmilzt.

0.1146 g Sbst.: 0.3216 g CO_3, 0.0745 g H_2O.

$C_6H_5O.[CH_2]_6.NH.CO.C_6H_5$. Ber. C 76.71, H 7.79.
Gef. » 76.53, » 7.45.

Die Benzolsulfonylverbindung ist fest und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol bei 57—58°.

0.1611 g Sbst.: 0.3813 g CO_2, 0.0994 g H_2O.

$C_6H_5O.[CH_2]_6.NH.SO_2.C_6H_5$. Ber. C 64.80, H 7.29.
Gef. » 64.55, » 6.92.

Charakteristisch für das ζ-Phenoxyhexylamin ist die Leichtigkeit, mit der es mit Kohlensäure bei Gegenwart von Alkali zum Natrium- (oder Kalium-) Salz der Phenoxyhexyl-carbaminsäure, $C_6H_5O.[CH_2]_6.NH.CO.ONa$, zusammentritt. Lässt man die Base bei Gegenwart einer alkalischen Lauge (wie man sie z. B. nach der Reduction des Nitrils und nach dem Abtreiben des Alkohols erhält) an der Luft stehen, so beginnt sie alsbald, zu einer Krystallkruste zu erstarren,

[1]) Diese Berichte 38, 171 [1905].

die auch in reinem Wasser schwer löslich ist und die wir anfangs für das carbaminsaure Salz $C_6H_5O.[CH_2]_5.NH.CO.OH, NH_2.[CH_2]_5.OC_6H_5$ hielten.

Erst die Thatsache, dass der Alkaligehalt auch bei andauerndem Waschen nicht verschwindet, brachte uns auf den Gedanken, dass das Alkali in der erwähnten Weise fest gebunden sein könnte, und die Analysen bestätigten dann auch diese Vermuthung.

Das Natriumsalz der Phenoxyhexylcarbaminsäure erhält man rein, wenn man die Base in Wasser löst, Natronlauge zusetzt und Kohlensäure in die Lösung einleitet: zuerst geht die durch Natronlauge abgeschiedene Base in Lösung, bei weiterem Einleiten macht sich eine Trübung bemerkbar, und es beginnt die Abscheidung des Natriumcarbamats in glänzenden Krystallblättchen. Das abgesaugte, mit kaltem Wasser gut ausgewaschene und im Vacuum getrocknete Salz ist analysenrein.

0.1245 g Sbst.: 0.2760 g CO_2, 0.0807 g H_2O. — 0.1443 g Sbst.: 7.1 ccm N (19°, 745 mm). — 0.4207 g Sbst.: 0.1090 g Na_2SO_4.

$C_6H_5O.[CH_2]_6.NH.CO_2Na$. Ber. C 60.19, H 7.00, N 5.41, Na 8.8.
Gef. » 60.45, » 7.28, » 5.56, » 8.4.

Charakteristisch ist die Veränderung, die das Salz beim Erwärmen erleidet: es schmilzt bei 80° unter stürmischer Gasentwickelung, und zwar erweist sich das entwickelte Gas als reine Kohlensäure; der Rückstand besteht aus einer wachsartigen, schwach gefärbten, natriumhaltigen Masse, die an der Luft zerfliesst und von Wasser langsam, aber glatt in Phenoxyhexylamin und Natriumhydroxyd zerlegt wird. Unzweifelhaft haben wir es mit einem nach der Gleichung

$$C_6H_5O.[CH_2]_6.NH.CO_2.Na = CO_2 + C_6H_5O.[CH_2]_5.NH.Na$$

entstandenen substituirten Natriumamid zu thun, und es wäre möglich, dass in den geschilderten Reactionen eine allgemein brauchbare Methode enthalten ist, um zu den sonst so schwer zugänglichen substituirten Natramiden zu gelangen. Natriumcarbamate vom Typus des Phenoxyhexylderivats sind zwar unseres Wissens nach nicht bekannt, es erscheint uns aber nicht unmöglich, dass diejenigen schwer löslichen Producte, die so häufig beim Stehenlassen primärer Basen bei Gegenwart von Alkali an der Luft beobachtet worden sind, nicht die Aminsalze, wie gewöhnlich angenommen wird, sondern die Alkalisalze der betreffenden Carbaminsäuren darstellen. Wir möchten uns vorbehalten, diese Frage an einer Reihe bekannter primärer Amine noch näher zu prüfen.

ζ-Chlor-hexylamin, $Cl.[CH_2]_6.NH_2$.

Wenn man ζ-Phenoxyhexylamin unter denjenigen Bedingungen in das gechlorte Product überzuführen versucht, die gewöhnlich als nothwendig angegeben werden, um einen Phenoxyrest durch Chlor zu er-

setzen — nämlich durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf Temperaturen über 150° —, so findet zwar eine Bildung von Phenol statt, im übrigen erleidet aber die Substanz eine so weitgehende Zerstörung unter Braunfärbung, dass keine greifbaren Mengen der gechlorten Base isolirt werden können. Die Ablösung des Phenoxyrestes gelingt aber, wie wir nach vielen vergeblichen Versuchen fanden, auch schon bei bedeutend niedrigerer Temperatur, und wenn man sie durch 8-stündiges Erwärmen der Substanz mit der vierfachen Menge concentrirter Salzsäure bei 90° vor sich gehen lässt, so ist die Zerlegung der phenoxylirten Base in Phenol und ζ-Chlorhexylamin eine sehr glatte. Die nur schwach gelb gefärbte Reactionsflüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, das Phenol ausgeäthert und die saure Lösung eingedampft. Der Rückstand besteht aus einer schwach gefärbten, ausserordentlich hygroskopischen Krystallmasse, welche nicht ganz scharf bei 115—120° schmilzt und aus dem bereits auf anderem Wege [1]) in kleiner Menge gewonnenem salzsaurem Chlorhexylamin besteht. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Das Platindoppelsalz der gechlorten Base krystallisirt aus heissem Wasser, worin es leicht löslich, in Uebereinstimmung mit dem auf anderem Wege gewonnenen Product in gelben, in heissem Wasser leicht löslichen Nadeln vom Schmp. 214°.

0.1887 g Sbst.: 0.1480 g CO_2, 0.0762 g H_2O. — 0.1627 g Sbst.: 6.3 ccm N (16°, 750 mm). — 0.2456 g Sbst.: 0.0700 g Pt.

$(Cl.[CH_2]_6.NH_2.HCl)_2PtCl_4$. Ber. C 21.15, H 4.45, N 4.12, Pt 28.21.
Gef. » 21.38, » 4.53, » 4.44, » 28.50.

Das Chloraurat bildet gelbe, in heissem Wasser leicht lösliche Blättchen vom Schmp. 87°.

0.3322 g Sbst.: 0.1398 g Au.

$Cl.[CH_2]_6NH_2.HCl.AuCl_3$. Ber. Au 41.5. Gef. Au 41.8.

Das Pikrat, welches man durch Freimachen der gechlorten Base in der Kälte durch Alkali, Aufnehmen in Aether und Fällen mit Pikrinsäure erhält, zeigt den früher angegebenen Schmp. 115°.

0.2671 g Sbst.: 0.1050 g AgCl.

$Cl.[CH_2]_6NH_2.C_6H_3N_3O_7$. Ber. Cl 9.72. Gef. Cl 9.85.

Die Benzoylverbindung wurde nur als Oel erhalten, genau wie bei der Darstellung aus Dibenzoylhexamethylendiamin (l. c.).

ζ-Brom-hexylamin, $Br.[CH_2]_6.NH_2$.

Noch empfindlicher als gegen Salzsäure erweist sich das Phenoxyhexylamin gegen Bromwasserstoff; es gelingt aber auch hier, den Phenoxyrest glatt durch Brom zu ersetzen, wenn man die Base mit

[1]) Aus Hexamethylendiamin: J. v. Braun und C. Müller, diese Berichte 38, 2340 [1905].

der vierfachen Menge bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure einige Stunden auf 80° erwärmt. Die schwach braun gefärbte Flüssigkeit wird hierauf genau wie früher mit Wasser verdünnt, vom abgeschiedenen Phenol mit Aether befreit und eingedampft. Das zurückbleibende, äusserst hygroskopische Bromhydrat löst man in Wasser, kühlt gut ab, setzt Alkali zu und äthert aus; die ätherische Lösung giebt beim Zusatz von Pikrinsäure in nahezu quantitativer Ausbeute ein festes Pikrat, welches in Wasser schwer löslich ist und nach dem Umkrystallisiren hieraus bei 127° schmilzt.

0.1710 g Sbst.: 20.5 ccm N (12°, 738 mm). — 0.5139 g Sbst.: 0.2320 g AgBr.

$Br.[CH_2]_6NH_2.C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 13.71, Br 19.54.
Gef. » 13.80, » 19.21.

Setzt man aus den Salzen des ζ-Chlor- oder ζ-Brom-Hexylamins die halogenirten Basen mit Alkali in Freiheit, nimmt mit Aether auf und lässt den Aether bei niedriger Temperatur verdunsten, so erhält man die beiden Amine als schwach basisch riechende, wenig gefärbte Oele, die bei niederer Temperatur beim Aufbewahren für sich oder in wässriger Suspension keine wahrnehmbare Veränderung erleiden. Erwärmt man aber, so findet bei Gegenwart von Wasser eine ziemlich schnelle, fast vollständige Lösung statt, wobei die Lösungen sich gelb resp. röthlich färben; bei Abwesenheit von Wasser erfolgt eine Umwandlung in zähe Oele, die sich fast ohne Rückstand mit gelber oder röthlicher Farbe in Wasser lösen. Diese Umwandlung, die bequem auf dem Wasserbade vorgenommen werden kann, findet beim Chlorhexylamin verhältnissmässig langsam, beim Bromhexylamin in sehr intensiver Weise unter Selbsterhitzung der Substanz statt. In beiden Fällen, d. h. sowohl bei Gegenwart von Wasser wie auch ohne diese, finden zwei Reactionen statt, die durch die Gleichungen:

$$Cl(Br).[CH_2]_6NH_2 = [CH_2]_6{>}NH.HCl(Br),$$
$$n.\,Cl(Br).[CH_2]_6NH_2 = ([CH_2]_6{>}NH)_n.[HCl(Br)]_n,$$

wiedergegeben werden. Denn wenn man nach beendeter Umsetzung mit Alkali übersättigt und mit Wasserdampf destillirt, so geht mit dem wasserklaren Destillat das Hexamethylenimin über, während im Rückstand die ölige, polymere Base verbleibt. Zur Darstellung dieser beiden Körper ist es nun keineswegs erforderlich, von den reinen halogenirten Hexylaminen auszugehen; man verfährt so, dass man das Einwirkungsproduct von Bromwasserstoff auf Phenoxyhexylamin (wegen der schnelleren späteren Umsetzung ist die Verwendung von Bromwasserstoff der von Chlorwasserstoff vorzuziehen) von Phenol befreit, durch Eindunsten den grösseren Theil der Bromwasserstoff-

säure verjagt, mit Alkali übersättigt und nach kurzem Erwärmen mit Wasserdampf destillirt. Auch hierbei entstehen keine anderen Umsetzungsproducte als die beiden erwähnten Imine.

Hexamethylenimin, $[CH_2]_6 > NH$.

Das wasserklare, stark basisch reagirende Destillat wird, nachdem keine Base mehr übergeht, mit Salzsäure eingedampft. Man erhält einen schwach gelblich gefärbten Syrup, welcher auch nach längerem Stehen im Exsiccator nicht erstarrt. Die Ausbeute an dem salzsauren Salz beträgt etwas über 2 g aus 20 g Phenoxyhexylamin, und liess sich bis jetzt durch eine Variation der Versuchsbedingungen nicht erhöhen. Aus dem Salz setzt Alkali das freie Hexamethylenimin in Freiheit. Dasselbe stellt eine leicht bewegliche Flüssigkeit dar, ist leichter als Wasser, damit vollständig mischbar, besitzt einen ausgesprochenen Piperidin-Geruch und siedet, wie es scheint, zwischen 120° und 130°. Die genaue Bestimmung des Siedepunktes und die Festlegung der übrigen physikalischen Constanten war uns leider bis jetzt bei der in Folge der geringen Ausbeute sehr unbedeutenden Quantität, über die wir verfügten, nicht möglich. Wir haben uns daher, bis uns die Darstellung einer grösseren Menge des Imins möglich sein wird, vorläufig begnügt, einige Derivate der Base darzustellen, wobei für uns vor allem ein Vergleich mit dem von Wallach aus Hexanonisoxim dargestellten Amin von Interesse war.

Setzt man zu der concentrirten Lösung des Chlorhydrats Platinchlorid, so fällt ein rothgelb gefärbtes Platinsalz aus, welches in der Wärme sowohl von Wasser wie von Alkohol leicht aufgenommen wird, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist und beim langsamen Erkalten der heissen, wässrigen Lösung in rothgelben, langen Krystallnadeln vom Schmp. 148—149° (unter Aufschäumen) erhalten wird. Der Analyse zufolge enthält das Salz 1 Mol. Krystallwasser, welches weder im Vacuum, noch bei 80—85° entweicht; bei 100—105° findet ein Gewichtsverlust statt, zugleich aber beginnt eine merkliche Zersetzung des Salzes.

0.1981 g Sbst.: 0.1652 g CO_2, 0.0862 g H_2O. — 0.1677 g Sbst.: 7 ccm N (21°, 748 mm). — 0.2620 g Sbst.: 0.0810 g Pt.

$([CH_2]_6NH.HCl)_2PtCl_4.H_2O$. Ber. C 23.01, H 4.82, N 4.5, Pt 31.15.
Gef. » 22.75, » 4.88, » 4.7, » 30.91.

Das Chloraurat fällt als rothes Oel aus, welches zu einer unscheinbaren, festen, rothen Masse erstarrt; dieselbe Eigenschaft zeigt auch das Pikrat. Die Benzolsulfonylverbindung konnte nur in flüssiger Form erhalten werden; sie ist, entsprechend der secundären Natur der Base, in Alkali unlöslich.

Mit Sicherheit ergiebt sich die secundäre Natur des Amins aus den bei der erschöpfenden Methylirung erhaltenen Resultaten. Wird die Base mit überschüssigem Jodmethyl und Alkali in methylalkoholischer Lösung behandelt, dann nach längerem Stehen und kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade die Flüssigkeit eingedampft und mit einer concentrirten Kalilösung versetzt, so scheidet sich ein alsbald erstarrendes Oel ab, das auf Thon abgepresst, zur Reinigung erst in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt, dann aus absolutem Alkohol, worin der Körper in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich ist, umkrystallisirt wird. Das Product ist schneeweiss, schmilzt bei 214—215° und ist der Analyse zufolge aus Hexamethylenimin durch Ersatz eines Wasserstoffatomes durch Methyl und Hinzutreten der Elemente des Jodmethyls entstanden.

0.1262 g Sbst.: 0.1736 g CO_2, 0.0778 g H_2O. — 0.1463 g Sbst.: 0.1345 g AgJ.

$[CH_2]_6 > N(CH_3)_2J$. Ber. C 37.62, H 7.10, J 49.76.
Gef. » 37.51, » 6.92, » 49.6.

Für das Methylirungsproduct einer mit dem Hexamethylenimin isomeren, primären Base $C_6H_{11}.NH_2$ berechnet sich:

$C_6H_{11}.N(CH_3)_3J$. C 40.14, H 7.43, J 47.21.

Durch Schütteln mit Chlorsilber wurde dann das dem Jodid entsprechende Chlorid dargestellt und in das Platinsalz verwandelt: letzteres fällt als feinpulveriger, rothgelber Niederschlag aus, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem ausserordentlich schwer löslich und wird aus Wasser in kleinen, rothen Kryställchen erhalten. Das Salz beginnt sich bei 245° zu schwärzen und schmilzt (ohne Aufschäumen) innerhalb der nächsten zehn Grade.

0.1320 g Sbst.: 0.1395 g CO_2, 0.0635 g H_2O. — 0.1228 g Sbst.: 0.0362 g Pt.

$[C_6H_{12}N(CH_3)_2Cl]_2PtCl_4$. Ber. C 28.92, H 5.46, Pt 29.36.
Gef. » 28.95, » 5.35, » 29.48.
$[C_6H_{11}.N(CH_3)_3Cl]_2PtCl_4$. Ber. » 31.21, » 5.78, » 28.18.

Gegen Permanganat zeigt das Hexamethylenimin in eiskalter, schwefelsaurer Lösung dieselbe Beständigkeit wie das Piperidin.

Die Benzoylverbindung der Base ist, wie wir an einer kleinen Probe feststellen konnten, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrt aber bei starker Abkühlung. Unsere nächste Aufgabe wird nun — neben der Feststellung der Constanten der freien Base — sein, mit Hülfe der Benzoylverbindung auf dem Wege des Abbaues die aus der Synthese und den Derivaten des Hexamethylenimins sich ergebende Constitution des Körpers festzulegen: denn genau wie Benzoylpiperidin durch Chlorphosphor zum 1.5-Dichlorpentan abgebaut wird, muss man bei einem Benzoylhexamethylenimin den

Abbau zum 1.6-Dichlorhexan erwarten, welches, wie kürzlich gezeigt worden ist[1]), leicht durch Ueberführung in das 1.6-Diphenoxyhexan identificirt werden kann.

Poly(*Bis?*)-Hexamethylenimin, $([CH_2]_6 > NH)_n$.

Das Oel, welches nach dem Abtreiben des Hexamethylenimins aus der alkalischen, durch Zersetzung des Chlor- oder Brom-Hexylamins gewonnenen Flüssigkeit zurückbleibt, erstarrt nach dem Erkalten zu einer fast farblosen, wachsartigen Masse (Ausbeute ca. 7 g aus 20 g Phenoxyhexylamin), welche sehr unerquickliche Eigenschaften aufweist. Sie ist in Wasser und Aether unlöslich, löst sich in Alkohol und Chloroform und wird am besten durch Ausschütteln mit Chloroform der stark alkalischen Flüssigkeit entzogen. Durch Aether wird sie aus Chloroform in weissen Flocken gefällt, die an der Luft alsbald eine klebrige, wachsartige Consistenz annehmen; in derselben Form bleibt sie auch nach dem Abdestilliren des Chloroforms zurück. Der Körper, der sich auch im Vacuum nicht ohne Zersetzung destilliren lässt, löst sich leicht in Säuren und bildet nach dem Verdunsten der sauren Lösungen gummiartige Salze. Das Benzoyl-, Benzolsulfonyl- und Nitroso-Derivat wurden nur in flüssiger resp. halbfester Form erhalten. Das Goldsalz und Pikrat sind ölig. Dass die Base mit dem Hexamethylenimin isomer ist, geht aus der Analyse des Platinsalzes hervor, welches in kaltem Wasser unlöslich, in heissem ausserordentlich schwer löslich ist. Es schmilzt unter Schwarzfärbung bei 228°.

0.1522 g Sbst.: 0.1344 g CO_2, 0.0653 g H_2O. — 0.1547 g Sbst.: 0.0492 g Pt.

$[([CH_2]_6NH.HCl)_2.PtCl_4]_n$. Ber. C 23.72, H 4.64, Pt 32.04.

Gef. » 23.53, » 4.71, » 31.80.

Die secundäre Natur des in der Base enthaltenen Stickstoffs ergiebt sich aus dem Resultat der erschöpfenden Methylirung. Wenn man die Base in der beim Hexamethylenimin beschriebenen Weise erschöpfend methylirt, die Lösung eindunstet und stark alkalisch macht, so fällt das quaternäre Jodid als schweres, nicht fest werdendes Oel aus, welches sich klar in Wasser löst. Man trennt es möglichst vollständig von der alkalischen Flüssigkeit, lässt zur Umwandelung des anhaftenden Alkalis in Carbonat lange an der Luft stehen, löst dann in heissem Alkohol, filtrirt und dampft ein. Da die Verbindung auch hierbei in öliger Form erhalten wurde, haben wir sie mit Chlorsilber in das quaternäre Chlorid verwandelt und aus diesem Letzteren das Platinsalz dargestellt. Dieses ist in Wasser äusserst schwer löslich und schmilzt unter Aufschäumen bei 255°.

[1]) J. v. Braun und C. Müller, diese Berichte 38, 2345 [1905].

0.1192 g Sbst.: 0.1261 g CO_2, 0.0570 g H_2O. — 0.1635 g Sbst.: 0.0478 g Pt.

$[([CH_2]_6N(CH_3)_2.Cl)_2PtCl_4]_n$. Ber. C 28.92, H 5.46, Pt 29.36.

Gef. » 28.80, » 5.37, » 29.24.

Aus den mitgetheilten Thatsachen folgt, dass die Base ein durch Zusammentritt mehrerer Reste $.[CH_2]_6NH$ gebildetes Poly-Imin darstellt, und die einzige Frage, die in Bezug auf ihre Constitution noch zu lösen wäre, ist die nach ihrer Molekulargrösse. Leider haben uns die Eigenschaften der Derivate des Körpers bis jetzt ausser Stand gesetzt, auch diese Frage zu entscheiden. Es war uns unmöglich, unter den Producten der Behandlung des Körpers mit salpetriger Säure, mit Chloriden von Carbonsäuren, von Sulfosäuren u. s. w. auch nur ein einziges zu finden, welches in einigermaassen zur Molekulargewichtsbestimmung geeignetem Zustande hätte erhalten werden können. Am allergünstigsten verlief noch die Umsetzung mit α-Naphtoësäurechlorid; man erhält ein Oel, welches langsam zu einer harten Masse erstarrt, sich in Säuren und Alkalien nicht mehr löst und wohl wesentlich aus der Naphtoylverbindung der Base besteht. Indessen zeigte auch dieses Product keinen constanten Schmelzpunkt, gab bei der Analyse keine ganz stimmenden Werthe und liess sich nicht durch Umkrystallisiren in einen reineren Zustand überführen. Wenn also auch die Analogie mit den niederen Homologen die Base wahrscheinlich als ein *Bis* Hexamethylenimin erscheinen lässt, so muss es noch späteren Versuchen vorbehalten bleiben, diese Annahme exact zu beweisen.

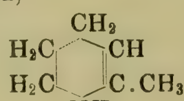
---

545. J. v. Braun und A. Steindorff: Zur Kenntniss des γ-Coniceïns. I.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. August 1905.)

Das typische, seit langer Zeit wohlbekannte Verhalten von secundären, sowohl offenen wie cyclischen, Basen gegen Reagentien, welche auf die Imidogruppe einwirken (salpetrige Säure, Chloride aromatischer Säuren u. s. w.), ist zum ersten Mal vor 9 Jahren durch äusserst interessante Versuche durchbrochen werden, welche von Lipp[1]) angestellt worden sind. Dieser Forscher beobachtete nämlich, dass das Tetrahydropicolin,



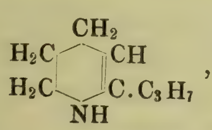
,

[1]) Ann. d. Chem. 289, 173 [1896].

weder eine glatte Benzoylirung, noch eine glatte Nitrosirung zulässt, sondern dass diese beiden Vorgänge von einer Oeffnung des Ringes begleitet sind: mit Benzoylchlorid entsteht statt der cyclischen Benzoylverbindung das Benzoylaminoketon, $C_6H_5.CO.NH.[CH_2]_4.CO.CH_3$, mit salpetriger Säure wird neben der Nitrosoverbindung unter Stickstoffentwickelung der Acetobutylakohol, $HO.[CH_2]_4.CO.CH_3$, gebildet. Einige Jahre später fand Wallach[1]), dass eine aus dem Methylheptenylamin von ihm erhaltene ungesättigte, cyclische, secundäre Base sich u. a. auch diesen Reagentien gegenüber abnorm verhält, indem sie bei der Benzoylirung eine um die Elemente des Wassers reichere Benzoylverbindung, bei der Nitrosirung ein offenes, ungesättigtes Keton liefert. Bei der Weiterführung der Versuche über tetrahydrirte Picoline wurden nun Lipp und Widnmann in ganz neuer Zeit[2]) zu der Annahme geführt, dass die leichte Oeffnung des Pipecolinringes im wesentlichen durch die zum Stickstoff benachbarte Aethylenbindung beeinflusst werde, eine Annahme, die vor allem durch die Beobachtung gestützt wird, dass das *N*-methylirte Tetrahydropicolin schon durch Wasser zum Methylaminobutylmethylketon, $CH_3.NH.[CH_2]_4.CO.CH_3$, hydrolysirt wird.

Wenn nun auch die Annahme, dass in der Gruppirung N.C:C die Bindung zwischen N und C besonders leicht aufspaltbar sei, vorläufig noch nicht verallgemeinert werden darf (wir kommen auf diese Frage am Schluss unserer Mittheilung zurück), so scheint hier doch eine Regel vorzuliegen, die in verschiedenen Fällen zutrifft: sie erklärt, wie leicht einzusehen ist, das Verhalten der Wallach'schen Base[3]), und sie rückt auch eine Reihe von Reactionen dem Verständniss näher, die wir im Laufe der letzten Monate bei einem Studium des γ-Coniceïns aufgefunden haben.

Das γ-Coniceïn,



welches man bekanntlich sowohl direct aus der Schierlingspflanze isoliren, als auch synthetisch aus dem Coniin herstellen kann, schien nach den bisherigen Untersuchungen (A. W. Hofmann[4]), Lellmann[5]), Wolffenstein[6])) sich im grossen Ganzen wie eine normale

---

[1]) Ann. d. Chem. 309, 28 [1899]; 319, 104 [1901].

[2]) Diese Berichte 38, 2471 [1905].

[3]) Vergl. die diesbezügliche Mittheilung auf S. 2803 in diesem Heft der Berichte.

[4]) Diese Berichte 18, 109 [1885]. [5]) Diese Berichte 22, 1000 [1889].

[6]) Diese Berichte 28, 302 [1895]; 29, 1956 [1896].

secundäre Base zu verhalten; nur in einer Beziehung, nämlich bei der erschöpfenden Methylirung, verhielt es sich anomal; diese von Hofmann studirte Reaction führt nämlich nicht, wie beim Piperidin oder Coniin, zu dem Ersatz des Imidwasserstoffs durch zwei Methylgruppen und ein Halogenatom, [$C_8H_{14}N(CH_3)_2.Cl$], sondern es werden zugleich die Elemente des Methylalkohols aufgenommen [$C_8H_{14}.N(CH_3)_3(OH).Cl$], und wenn man die so entstehende sauerstoffhaltige, quaternäre Verbindung in Form des Ammoniumhydroxyds destillirt, so resultirt nicht, wie bei den beiden erwähnten Iminen eine ungesättigte, tertiäre Base, sondern ein Gemenge eines sauerstoffhaltigen Amins, $C_8H_{15}O.N(CH_3)_2$, und eines stickstofffreien, pfefferminzähnlich riechenden Körpers $C_8H_{14}O$ (neben Trimethylamin).

Die Beobachtungen, die wir bis jetzt über das γ-Coniceïn gemacht haben, zeigen nun, dass der Körper eine ebenso leichte Aufspaltbarkeit, wie das Lipp'sche Tetrahydropicolin aufweist, und diese Aufspaltbarkeit giebt nicht nur den Schlüssel zum Verständniss der so merkwürdig verlaufenden Methylirung des Coniceïns, sondern erklärt auch einige andere, abnorm verlaufende Reactionen des Körpers. Wir möchten in dieser Mittheilung eingehender die bei der Acylirung des Coniceïns gesammelten Beobachtungen beschreiben und anschliessend hieran ganz kurz über das noch nicht zu Ende studirte Verhalten der Base gegen salpetrige Säure und gegen Benzaldehyd berichten. Die erste dieser Reactionen führt das Coniceïn in Derivate des 4-Aminobutylpropylketons, $NH_2.[CH_2]_4.CO.C_3H_7$, über, die sich zu mannigfachen weiteren Umsetzungen eignen; die salpetrige Säure verwandelt die Base in einen stickstofffreien Körper von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_8H_{14}O$, und der Benzaldehyd vereinigt sich mit ihr glatt ohne Wasseraustritt[1]).

Benzoyl-4-aminobutyl-propyl-keton, $C_6H_5.CO.NH.[CH_2]_4.CO.CH_2.CH_2.CH_3$.

Als Ausgangsmaterial für die Benzoylirung und für die weiter unten beschriebenen Umsetzungen diente uns theils natürliches Coniceïn, welches uns in liebenswürdigster Weise von der Merck'schen Fabrik, der auch an dieser Stelle bestens gedankt sei, überlassen wurde, theils synthetisch nach Hofmann aus Coniin dargestellte Base, theils endlich ein Präparat, welches wir nach dem weiter unten beschriebenen Verfahren im Zustande absoluter Reinheit erhielten.

[1]) Die Einwirkung der Aldehyde auf Coniceïn wollen wir in Anbetracht der Lipp'schen Arbeiten, welche, einer freundlichen Privatmittheilung des Hrn. Prof. Lipp zufolge, auch auf das Coniceïn ausgedehnt werden sollen, nicht weiter verfolgen.

Wird Coniceïn nach dem Schotten-Baumann'schen Verfahren mit Natronlauge und Benzoylchlorid geschüttelt, so verwandelt es sich alsbald in einen festen, je nach der Reinheit des Coniceïns, entweder farblosen oder schwach röthlich gefärbten Körper. Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aethyl- und Methyl-Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroïn. Zur Reinigung löst man sie in warmem Aether und lässt langsam unter Zusatz von Ligroïn erkalten. Man erhält sie so in compacten, oft centimeterlangen, prismatischen Krystallen. Aus heissem Wasser, worin der Körper in der Wärme etwas löslich ist, erhält man ihn in feinen, weissen Nadeln. Wie die Analyse zeigt, besitzt der Körper die Zusammensetzung einer um die Elemente des Wassers reicheren Benzoyl-Coniceïnverbindung.

0.1283 g Sbst.: 0.3446 g CO_2, 0.990 g H_2O. — 0.1364 g Sbst.: 7.1 ccm N (25°, 747 mm).

$C_8H_{14}N.CO.C_6H_5$.	Ber. C 78.24,	H 8.29,	N 6.11.
$C_8H_{14}N.CO.C_6H_5 + H_2O$.	» » 72.82,	» 8.56,	» 5.60.
	Gef. » 73.07,	» 8.65,	» 5.70.

Bei dem Versuch, die durch die Lipp'sche Untersuchung des Tetrahydropicolins wahrscheinlich gemachte Natur des Körpers als eines benzoylirten Aminoketons durch charakteristische Ketonreactionen nachzuweisen, stiessen wir anfangs auf Schwierigkeiten: setzt man den Körper in wässriger Suspension oder in methylalkoholischer Lösung mit Hydroxylamin um, so wird Letzteres zwar verbraucht, man erhält aber als Reactionsproduct nur ein zähes, auch nach wochenlangem Stehen nicht fest werdendes Oel; gleichfalls ölige Körper entstehen mit Semicarbazid und mit Phenylhydrazin; *p*-Nitrophenylhydrazin liefert ein rothgelbes Oel, welches zwar allmählich zu einer gelben, blättrigen Krystallmasse erstarrt, beim Umkrystallisiren jedoch verschmiert. Ein geeignetes Reagens zum Nachweis der Ketongruppe fanden wir schliesslich in dem Phenylsemicarbazid, $C_6H_5.NH.CO.NH.NH_2$. Wenn man das Benzoylirungsproduct des Coniceïns in alkoholischer Lösung mit einer alkoholischen Lösung der gleichen Menge Phenylsemicarbazidchlorhydrat und dann mit Natriumacetat versetzt, so scheidet sich schnell ein compacter, weisser Niederschlag ab, welcher sich leicht in heissem, schwer in kaltem Alkohol, leicht in Aceton, schwer in Aether löst, und durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in analysenreiner, wenn auch amorpher Form erhalten wird. Schmp. 150°.

0.1116 g Sbst.: 0.2820 g CO_2, 0.0732 g H_2O. — 0.1202 g Sbst.: 15.9 ccm N (22°, 752 mm).

$C_{22}H_{23}N_4O_2$.	Ber. C 69.14,	H 7.42,	N 14.73.
	Gef. » 68.92,	» 7.37,	» 14.82.

Dass dem Keton die oben angegebene Structurformel zukommt, folgt vor allem, wie weiter unten gezeigt wird, aus der Leichtigkeit, mit der es wieder in Coniceïn zurückverwandelt werden kann.

Anisoyl-4-aminobutyl-propyl-keton,
$CH_3O.C_6H_4.CO.NH.[CH_2]_4.CO.C_3H_7$.

Ebenso wie mit Benzoylchlorid lässt sich Coniceïn auch mit Hülfe von anderen Säurechloriden in alkalisch-wässriger Suspension acyliren. Es lag uns daran, unsere Versuche nach dieser Richtung auszudehnen, um die bei der Benzoylverbindung nicht rein isolirbaren einfachsten Derivate des Ketons in fester, analysenreiner Form zu fassen. Wir griffen zuerst mit der Hoffnung auf einen guten Erfolg zum Chlorid der α-Naphtoësäure, konnten hier aber kein befriedigendes Resultat erzielen. Das Naphtoylderivat des Amidoketons bildet sich zwar glatt, ist aber bei Zimmertemperatur flüssig, erstarrt erst bei andauernder, starker Abkühlung und bildet dieselben öligen Derivate mit Hydroxylamin und Semicarbazid wie das Benzoylaminoketon. Weit günstiger erwies sich die Anwendung von Anissäurechlorid, $CH_3O.C_6H_4.CO.Cl$. Unter denselben Bedingungen wie beim Benzoylchlorid bildet sich hier eine zunächst farblose, sich bald grünlich färbende Krystallmasse, welche sich leicht in Methyl- und Aethyl-Alkohol löst, aber im Gegensatz zum Benzoylaminobutylpropylketon nicht nur äusserst schwer löslich in kaltem Aether ist, sondern auch von warmem Aether recht schwer aufgenommen wird. Durch Umkrystallisiren aus Aether erhält man die Verbindung in Form eines schneeweissen Krystallpulvers vom Schmp. 80°, welches der Erwartung zufolge ein Molekül Wasser mehr als eine Anisoylverbindung des Coniceïns enthält.

0.1182 g Sbst.: 0.2992 g CO_2, 0.0895 g H_2O. — 0.1558 g Sbst.: 7.1 ccm N (19°, 753 mm).

$C_8H_{14}N.CO.C_6H_4.OCH_3$.	Ber. C 74.13,	H 7.8,	N 5.45.
$C_8H_{14}N.CO.C_6H_4.OCH_3 + H_2O$.	» » 69.31,	» 8.3,	» 5.05.
	Gef. » 69.05,	» 8.4,	» 5.19.

Sowohl das Semicarbazon wie das Oxim des Ketons konnten in fester Form erhalten werden.

Das Semicarbazon fällt, wenn man das Keton mit Semicarbazidchlorhydrat in Alkohol unter Zusatz von Essigsäure umgesetzt hat, durch Wasser als Oel aus, welches sehr bald fest wird, sich leicht in Alkohol, schwer in Aether löst und zur Reinigung aus der alkoholischen Lösung entweder durch Wasser oder durch Aether gefällt werden kann. Es schmilzt bei 144°.

0.1248 g Sbst.: 0.2795 g CO_2, 0.0890 g H_2O. — 0.1196 g Sbst.: 18.1 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{17}H_{26}O_3N_4$.	Ber. C 61.07,	H 7.78,	N 16.76.
	Gef. » 61.08,	» 7.92,	» 16.81.

Das Oxim ist in Aether noch schwerer löslich als das Anisoylaminoketon und kann dadurch leicht gereinigt werden, dass man das Product der Umsetzung des Ketons mit Hydroxylamin mit Aether auskocht und das nicht in Lösung Gegangene aus Methylalkohol umkrystallisirt. Man erhält es so in weissen Blättchen vom Schmp. 123°.

0.1473 g Sbst.: 13 ccm N (23°, 751 mm).

$C_{16}H_{24}O_3N_2$. Ber. N 9.6. Gef. N 9.83.

Coniceïn aus Benzoyl-4-aminobutyl-propyl-keton.

Wird das Benzoyl-(oder Anisoyl-)aminoketon mit etwa der vierfachen Menge concentrirter Salzsäure mehrere Stunden auf 120° erhitzt, so resultirt eine von ausgeschiedener Benzoësäure durchsetzte, in der Regel braun gefärbte Lösung, welche ein salzsaures Salz enthält. Das beim Eindampfen der Flüssigkeit zurückbleibende, hygroskopische Salz ist zwar bräunlich gefärbt, es zeigt aber auch bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade keine Spur der für das Coniceïn so charakteristischen Grünfärbung, die beim Stehen in Roth übergeht. Aus diesem Grunde hofften wir ursprünglich, es mit dem Salz des der Benzoylverbindung zu Grunde liegenden Aminoketons, $HCl.NH_2.[CH_2]_4.CO.C_3H_7$, zu thun haben; die Untersuchung des Platin- und Gold-Doppelsalzes überzeugte uns indessen bald, dass hier lediglich salzsaures Coniceïn vorlag.

Setzt man zu der Lösung Goldchlorid, filtrirt die durch den ersten Tropfen erzeugte, etwas harzige Fällung ab und fährt mit dem Zusatz von Goldchlorid fort, so fällt, genau wie beim Coniceïn, ein gelbes Oel aus, das sehr schnell zu gelben Krystallen erstarrt. Dieselben zeigen den Schmelzpunkt (69–70°) und die spielend leichte Löslichkeit des Coniceïn-Golddoppelsalzes in Alkohol.

0.2132 g Sbst.: 0.0905 g Au.

$C_8H_{17}ON.HCl.AuCl_3$. Ber. Ber. Au 40.78.

$C_8H_{15}N.HCl.AuCl_3$. Ber. Au 42.37. Gef. Au 42.44.

Das Platinsalz ist in Wasser, namentlich in warmem, spielend leicht löslich und fällt nur aus sehr concentrirter Lösung aus. Beim langsamen Erhitzen im Capillarrohr fängt es an, sich bei ca. 160° zu schwärzen und zersetzt sich bei steigender Temperatur allmählich ganz; bei sehr schnellem Erhitzen schmilzt es unter Aufschäumen bei 195°. Genau dieselbe Eigenthümlichkeit zeigte auch das aus reinem Coniceïn dargestellte Platindoppelsalz.

0.1745 g Sbst.: 0.0521 g Pt.

$(C_8H_{17}ON.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 28.01.

$(C_8H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 29.76. Gef. Pt 29.85.

Für das Nichtauftreten der Färbung bei unserem Chlorhydrat fanden wir alsbald eine überraschende Erklärung, als wir zur Untersuchung des in dem Salz enthaltenen Coniceïns übergingen.

Wird die saure Lösung mit Alkali übersättigt und die abgeschiedene, braun gefärbte Base mit Wasserdampf destillirt, so verflüchtigt sich der grösste Theil, während im Rückstand ein braunes, zähes Harz zurückbleibt, dessen Menge meist ca. 20 pCt. des Destillats ausmacht. Die überdestillirte, farblose Base wird ausgeäthert und die ätherische Lösung über Kaliumhydroxyd getrocknet. Sie enthält reines Coniceïn, denn sie liefert (nach dem Verdunsten des Aethers) dasselbe Platin- und Gold-Salz und giebt mit ätherischer Pikrinsäure das bereits von Wolffenstein[1]) beschriebene, in kaltem Alkohol nicht ganz leicht lösliche, daraus in derben, langen, prismatischen Krystallen anschiessende Coniceïn-Pikrat vom Schmp. 72—73° (Wolffenstein 62°).

0.1160 g Sbst.: 16.6 ccm N (23°, 752 mm).

$C_8H_{15}N.C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 15.8. Gef. N 15.95.

Wird die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Base noch über metallischem Natrium getrocknet und dann fractionirt, so geht sie unter 14 mm Druck einheitlich bei 64—65°, unter 752 mm (Thermometer i. D.) constant bei 173—174°, entsprechend der früheren Angabe von Hofmann, über, zeigt keine Spur von optischer Activität und färbt sich an der Luft in der bekannten Weise allmählich braun. Die Analyse ergab:

0.1166 g Sbst.: 0.3298 g CO_2, 0.1280 g H_2O.

$C_8H_{15}N$. Ber. C 76.80, H 12.00.

Gef. » 77.14, » 12.20.

Was nun die Färbung der Salze anbelangt, so stellten wir zunächst fest, dass die Angaben der früheren Beobachter insofern ganz richtig sind, als die durch Destillation bei gewöhnlichem Druck rectificirte Base, wenn man sie in Salzsäure löst und die Lösung auf dem Wasserbade eindunstet, in schönster Weise immer die erwähnte Grün-Roth Färbung zeigt. Dagegen kommt diese Eigenschaft dem Coniceïn, wenn man es lediglich im Vacuum rectificirt hat, nur im schwachen Grade zu, und nur mit Wasserdampf übergetriebenes Coniceïn (aus der Benzoylverbindung) zeigt sie überhaupt nicht. Man kann das schneeweisse, salzsaure Salz Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmen, ohne dass die geringste Färbung auftritt. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn man nach Hofmann aus Coniin mit Brom und Natronlauge Coniceïn darstellt. Das mit Wasserdampf aus der alka-

---

[1]) loc. cit.

lischen Flüssigkeit abgetriebene Amin zeigt sie kaum, das durch Destillation gereinigte dagegen in sehr schöner Weise.

Wodurch nun die geschilderten Erscheinungen hervorgerufen werden, lässt sich schwer sagen. Am nächsten liegt die Annahme, dass bei der Destillation des Coniceïns eine molekulare Veränderung (Verschiebung der Doppelbindung, oder wie beim Wolffenstein'schen Tetrahydropyridin [1]) Polymerisirung) erfolgt, durch welche erst die erwähnte, dem reinen Imin nicht zukommende Eigenschaft erzeugt wird. Diese Veränderung kann aber nur eine minimale sein, da ja, wie wir gezeigt haben, Unterschiede zwischen den Salzen des destillirten und nicht destillirten Coniceïns sich nicht wahrnehmen lassen.

Benzoyl-4-aminobutyl-propyl-keton und Säureester.

Die Acylderivate des 4-Aminobutylpropylketons eignen sich in ihrer Eigenschaft als monoalkylirte Säureamide einerseits, als Ketone andererseits zu sehr verschiedenen Umsetzungen; so reagiren sie z. B. ausserordentlich lebhaft mit ätherischen Lösungen von Magnesiumhalogenalkylaten, neigen zu einer den Ketonen eigenen Condensation mit Aldehyden (z. B. Benzaldehyd), lassen bei der Einwirkung von Chlor- und Brom-Phosphor einen Ersatz des Ketonsauerstoffs durch 2 Atome Chlor oder Brom zu u. s. w. Eingehender als mit diesen Reactionen, über die wir nur orientirende Vorversuche angestellt haben, haben wir uns mit ihrem Verhalten gegen Säureester beschäftigt. Bekanntlich sind Ketone im Stande, mit Hülfe der dem Carbonyl benachbarten Methyl- oder Methylen-Gruppe bei Gegenwart von Natrium resp. Natriumäthylat mit Säureestern unter Austritt von Alkohol zu reagiren, wobei bei Anwendung von Ameisensäureester Oxymethylenverbindungen, bei Anwendung anderer Säureester 1.3-Diketone, bei Anwendung von Oxalester Diketocarbonsäureester entstehen. Wenn nun den Acylirungsproducten des Coniceïns wirklich ein Ketoncharakter zukommt, wie man aus ihrem ganzen Verhalten schliessen konnte, so war auch zu erwarten, dass sie sich zu den erwähnten Estercondensationen eignen würden. Mit dieser Erwartung stimmten im grossen Ganzen unsere Versuche, wenn wir auch hierbei theils auf noch nicht überwundene Schwierigkeiten, theils auf unvorhergesehene Complicationen gestossen sind. Löst man Benzoyl-4-aminobutylpropylketon und Essigsäure- oder Oxalsäure-Ester im molekularen Verhältniss in absolut trocknem Aether und fügt etwas mehr als 1 Atomgew. (am besten pulverförmiges) Natrium und einige Tropfen Alkohol hinzu, so beginnt alsbald eine Reaction, die man am besten unter Kühlung vor sich gehen lässt. Nach einigem Stehen in Eis ist das Natrium verschwun-

[1]) Diese Berichte 25, 2782 [1892].

den und die Flüssigkeit von dem gelben Natriumsalz des Condensationsproductes erfüllt; man setzt nun Wasser zu, hebt die ätherische Schicht, in der nur ganz geringe Mengen des ursprünglichen Benzoylkörpers erhalten sind, ab, und säuert die gelbe, wässrige Lösung an; sowohl bei Anwendung von Essigsäure-, wie von Oxalsäure-Ester scheiden sich die Condensationsproducte als Oele ab, die weder durch längeres Stehenlassen, noch durch Lösen in Alkali und Ausfällen mit Säuren in feste Form zu bringen sind. Bei der Destillation verharzen sie ganz, und mit Hydroxylamin und Semicarbazid vereinigen sie sich zu dunkel gefärbten, zähflüssigen Oelen.

Wird nun — unter Innehalten derselben Bedingungen — als Ester Amylformiat angewandt, so ist der Reactionsverlauf insoweit derselbe, als bei der Verarbeitung der Reactionsproducte der Aether sich auch als ziemlich frei vom Ausgangsketon erweist und man eine gelbe, alkalische Lösung erhält, in welcher offenbar das Alkalisalz der zu erwartenden Oxymethylenverbindung enthalten ist. Säuert man nun an, so fällt ein Oel aus, welches gleichfalls nicht krystallisirt, welches aber durchaus nicht die Eigenschaften eines Oxymethylenkörpers zeigt; denn es giebt weder eine charakteristische Färbung mit Eisenchlorid, noch löst es sich in Alkali. Wird nun das Oel in Aether aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet und fractionirt, so destillirt es — unter Hinterlassung eines nicht unbedeutenden harzigen Rückstandes — fast unzersetzt bei 230—235° (15 mm). Das Destillat — eine gelbe, geruchlose Flüssigkeit von zäher Consistenz — zeigt bei der Analyse die Zusammensetzung einer um die Elemente des Wassers ärmeren Oxymethylenverbindung.

0.2544 g Sbst.: 0.6891 g CO_2, 0.1685 g H_2O. — 0.1959 g Sbst.: 9.45 ccm N (27°, 745 mm).

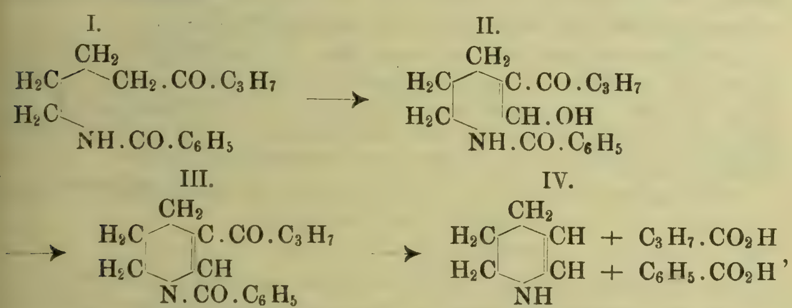
$C_{16}H_{21}O_3N$. Ber. C 69.76, H 7.68, N 5.09.
$C_{16}H_{19}O_2N$. » » 74.65, » 7.45, » 5.45.
Gef. » 73.87, » 7.43, » 5.22.

Dass an dem erfolgten Wasseraustritt nicht die ursprünglich im Benzoylaminoketon enthaltene Ketongruppe betheiligt ist, folgt daraus, dass die Verbindung die typischen Ketonreactionen zeigt. Schüttelt man sie z. B. in essigsaurer Lösung mit Semicarbazid, so beginnt alsbald die Abscheidung eines Semicarbazons, welche nach mehreren Stunden beendet ist; man saugt ab und krystallisirt den Körper aus Alkohol, worin er schwer löslich ist, um. Schmp. 190°.

0.1087 g Sbst.: 0.2591 g CO_2, 0.0664 g H_2O. — 0.1126 g Sbst.: 18.6 ccm N (29°, 754 mm).

$C_{17}H_{22}O_2N_4$. Ber. C 64.90, H 7.04, N 17.86.
Gef. » 65.00, » 6.85, » 17.89.

Daraus folgt also, dass in Nachbarschaft zum Carbonyl erst die Gruppe :CH.OH eingetreten ist, und dass dann ihr Hydroxyl mit einem Wasserstoffatom des Moleküls unter Ringschluss als Wasser hat austreten müssen. Auf die Frage, welche Stellen des ursprünglichen Ketonmoleküls durch das neue Glied :CH. mit einander verknüpft worden sind, glauben wir in der folgenden merkwürdigen Beobachtung eine, wenn auch nicht absolut sichere, so doch sehr wahrscheinliche Antwort zu finden. Kocht man die Verbindung $C_{16}H_{19}O_2N$ (oder besser das zugehörige Semicarbazon) mit ziemlich concentrirten Säuren, so geht es nach mehreren Stunden in Lösung, und es tritt intensiver Fettsäure-(Buttersäure-)Geruch auf. Beim Abkühlen krystallisirt Benzoësäure aus, und das Filtrat liefert beim Uebersättigen mit Alkali eine intensiv nach Piperidin riechende Base, welche beim Destilliren dieselben Polymerisationserscheinungen zeigt, wie das von Wolffenstein (l. c.) dargestellte Tetrahydropyridin. Folgende Formeln sind geeignet ein klares Bild von dem Verlauf der Condensation und Spaltung zu geben:



und man hätte es dann, mit einer unerwartet leichten, bis jetzt wohl beispiellosen Abspaltung der Kohlenstoffseitenkette $CO.C_3H_7$ von einem partiell hydrirten Pyridinkern zu thun. Ist diese Interpretation richtig, so muss dieselbe Reaction, wenn man sie auf das Benzoylirungsproduct des Tetrahydropicolins übertragen wird, zum selben Tetrahydropyridin (nebst Essigsäure) führen.

Coniceïn und Benzaldehyd.

Die aus Methylheptenylamin von Wallach (l. c.) erhaltene, ungesättigte, cyclische Base vereinigt sich mit Benzaldehyd mit Leichtigkeit zu einer festen krystallisirten Verbindung. Mit Rücksicht auf diese Beobachtung haben wir auch Coniceïn auf sein Verhalten gegen Benzaldehyd geprüft und gefunden, dass, wenn man die beiden Körper im molekularen Verhältniss mischt, nach einiger Zeit der Geruch sowohl des Coniceïns wie des Benzaldehyds verschwindet und man ein

nur wenig trübes, zähes, rothgelbes Oel erhält, welches sich glatt in Aether und Alkohol löst, ohne Rückstand in verdünnten Säuren löslich und daraus durch Alkali fällbar ist. Eigenthümlich ist der Farbenumschlag, den die sauren Lösungen der neuen Base mit der Zeit erleiden. Im ersten Augenblick nach dem Auflösen sind sie hellgelbroth gefärbt, schon nach wenigen Minuten beginnt eine Grünfärbung, die bei längerem Stehen in ein tiefes Grün umschlägt. Erhitzt man die Lösungen zum Sieden, so färben sie sich sofort unter Trübung tief grün, wobei ein allerdings nur äusserst schwacher Benzaldehydgeruch auftritt. Beim Eindampfen der salzsauren Lösung zur Trockne hinterbleibt ein etwas schmieriger grüner Rückstand, der sich fast ohne Trübung in Wasser löst, und in welchem kein freies Coniceïnsalz nachweisbar ist. Aus der Untersuchung des Platinsalzes folgt, dass aller Wahrscheinlichkeit nach eine directe Addition der Elemente des Benzaldehyds an das Coniceïn stattfindet; aus dem angeführten Verhalten der salzsauren Lösung kann man schliessen, dass die Vereinigung eine keineswegs so lockere ist, wie bei den bekannten Condensationsproducten von Aldehyden mit organischen Basen.

Das Platindoppelsalz der neuen Base fällt als hellgelber, in kaltem Wasser fast unlöslicher in heissem Wasser nur sehr wenig löslicher Niederschlag aus, der nach gründlichem Auswaschen und Trocknen bei 105^0 anfängt sich zu schwärzen und bei 155^0 ganz zersetzt ist. Die Analysen führen annähernd zu der Formel $(C_8H_{15}N, C_6H_5.COH, HCl)_2PtCl_4$.

0.2022 g Sbst.: 0.0434 g Pt. — 0.2014 g Sbst.: 6.4 ccm N (22.5^0, 751 mm).

Ber. N 3.21, Pt 22.36.

Gef. » 3.54, » 21.50.

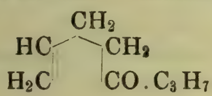
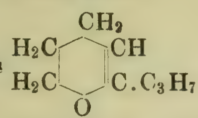
Das Goldsalz fällt im ersten Augenblick als gelber Niederschlag aus, der sich fast momentan in einen dunkelblauen, harzigen Körper verwandelt.

Vom weiteren Studium des Condensationsproductes haben wir aus den eingangs erwähnten Gründen Abstand genommen.

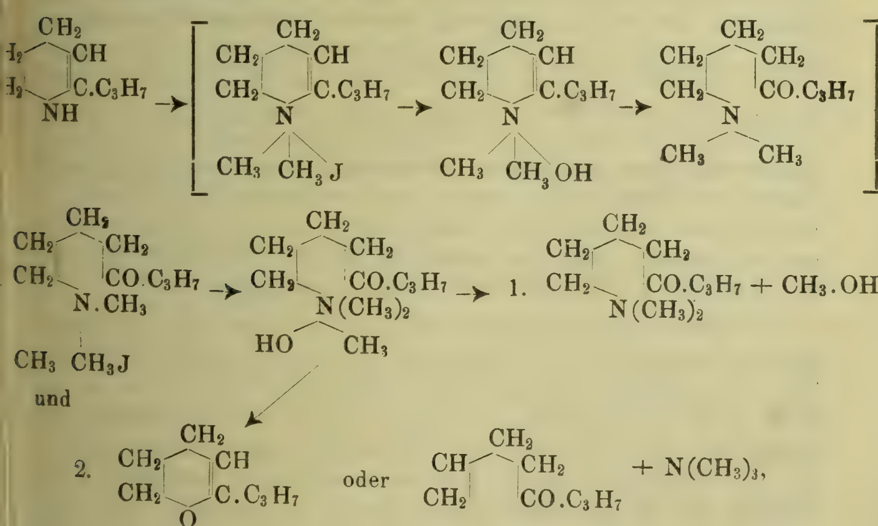
Coniceïn und salpetrige Säure.

Ueber das Verhalten des Coniceïns gegen salpetrige Säure liegt eine kurze Angabe von Wolffenstein (l. c.) vor, welcher hierbei die Bildung einer Nitrosoverbindung beobachtet hat. Eine solche Verbindung haben wir bis jetzt rein nicht fassen können, vielmehr Folgendes beobachtet. Setzt man zu einer Lösung von Coniceïnchlorhydrat 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit, so resultirt eine vollkommen klare Lösung, aus welcher sich aber alsbald Stickstoffblasen zu entwickeln beginnen. Die Entwickelung gestaltet sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade zu einer ziemlich schnellen, indessen ist es rathsamer, sie in der Kälte langsam vor sich gehen zu lassen, da dann die Bildung von harzigen Producten, die stets eintritt, eine geringere ist. Schon nach kurzer Zeit tritt ein angenehm aromatischer, sehr durchdringender Geruch

auf, und wenn man nach genügend langem Stehen Wasserdampf durch die Flüssigkeit durchbläst, so verflüchtigt sich ein farbloses, angenehm riechendes, stickstofffreies Oel. Die Ausbeuten, die wir bei unseren bisherigen Versuchen erzielt haben, waren wenig befriedigend, und wir haben die Substanz daher im Zustande absoluter Reinheit noch nicht fassen können. Sie siedet in der Gegend von 150° und scheint nach der Formel $C_8H_{14}O$ zusammengesetzt zu sein. Da die Reaction unzweifelhaft mit einer Oeffnung des Piperidinringes verbunden ist, so dürfte dem Körper sehr wahrscheinlich die Formel eines

Ketons  oder Oxyds 

zukommen. Für die Oxydformel spricht zunächst die Thatsache, dass es uns noch nicht gelungen ist, mit Semicarbazid ein Semicarbazon zu erhalten. Die Hauptfrage, die bei weiteren Versuchen zu erledigen sein wird, ist, in welchem Verhältniss der Körper in der Verbindung $C_8H_{14}O$ steht, die Hofmann bei der erschöpfenden Methylirung des Coniceïns erhalten hat. Denn es ist wohl kaum daran zu zweifeln, dass auch die Methylirung des Coniceïns von einer Ringsprengung der Base begleitet ist, und dass man die hierbei resultirenden, eingangs erwähnten Producte etwa durch folgende Formeln zu interpretiren hat:



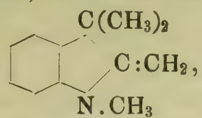
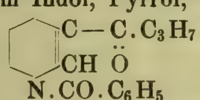
d. h. es ist nicht ausgeschlossen, dass das stickstofffreie Endproduct der Methylirung sich mit dem bei der Nitrosirung entstehenden Körper

identisch erweist. Auf eine baldige Lösung dieser Frage wagen wir allerdings kaum zu hoffen, da hierzu sehr beträchtliche Mengen des so schwer zugänglichen Materials erforderlich sein dürften.

Theoretisches.

Aus dem Vergleich des Verhaltens von Tetrahydropicolin, Methyltetrahydropicolin, dem Wallach'schen Imin und Coniceïn kann geschlossen werden, dass die in diesen Basen vorkommende Gruppirung N.C:C einen labilen Charakter besitzt: die Bindung zwischen dem Stickstoff und dem die Aethylenbindung tragenden Kohlenstoffatom ist eine viel lockerere, als man es gewöhnlich bei Alkylderivaten des Ammoniaks findet, und kann, wenn der Stickstoff entsprechend beladen worden ist (mit dem Benzoylrest, der Nitroso-, der Methyl-Gruppe), durch Anlagerung von Wasser aufgehoben werden. Es erhebt sich nun die Frage, wie weit verbreitet ist diese Erscheinung bei organischen Basen, welche die angeführte Atomgruppirung besitzen, und zweitens, welch ein allgemeineres Gesetz liegt ihr zu Grunde? Was die letztere Frage anbelangt, so ist man zunächst ohne weiteres berechtigt, die Gruppirung N.C:C als einen Specialfall der allgemeinen Gruppirung N.C:X resp. N.C⋮X aufzufassen, und bei einer Durchsicht von Verbindungen, die auf diese zwei Typen bezogen werden können, findet man leicht, dass sich in ihnen allen die N.C-Bindung leicht aufheben lässt, eine Erscheinung, die beim Verschwinden der doppelten oder dreifachen Bindung aus der Nachbarschaft zum Stickstoff auch verschwindet: Amide $>N.C\lessgtr^{O}_{R}$, Thioamide $>N.C\lessgtr^{S}_{R}$, Amidine $>N.C\lessgtr^{N.R}_{R}$ und Cyanamide .N.C⋮N, sie zeigen alle die Eigenschaft, dass die Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff durch hydrolytische, z. Th. schon schwach wirkende Mittel aufgehoben werden kann, während eine Entfernung dieser mehrfachen Bindung aus der nächsten Nähe des Stickstoffs (z. B. in $>N.CH_2.CO.CH_3$, $>N.CH_2.CN$ u. s. w.) sie wieder völlig stabil macht.

Untersucht man nun weiter die Frage, wie weit auch alle Basen mit dem Complex N.C:C eine leichte Auflösbarkeit der N.C-Bindung (bei entsprechender Beladung des Stickstoffs) aufweisen, so ist es heute noch kaum möglich, sich ein klares Bild von der Sachlage zu verschaffen. Von Verbindungen ohne ringförmige Structur kommt, da das »Vinylamin« wohl eher als Aethylenimin aufzufassen ist, lediglich das Neurin $OH(CH_3)_3N.CH:CH_2$ in Betracht, und hier scheint es, als wäre in der That der Stickstoff nur locker an die Vinylgruppe gebunden; denn die bekannte unter $N(CH_3)_3$-Abspaltung verlaufende Zersetzung des Neurins in wässriger Lösung wird wohl

wesentlich durch hydrolytische Abspaltung des Vinylrestes bedingt sein. Bei ringförmig gebauten Basen liegen die Verhältnisse sehr verschieden: bei vielen (z. B. den von Ladenburg[1]) und von Wolffenstein[2]) erhaltenen tetrahydrirten Pyridinbasen) ist das Verhalten bisher zu wenig untersucht, bei anderen z. B. dem Pyrrol, Indol und deren Derivaten, ist von einer Lockerheit der N.C-Bindung nichts wahrzunehmen, bei noch anderen, z. B. der aus Indol entstehenden sogen. Fischer'schen Base  findet man kurze Andeutungen über ein abnormes Verhalten bei der Alkylirung und gegenüber der salpetrigen Säure[3]). Es ist ja im allgemeinen zu erwarten, dass die in einem stickstoffhaltigen Ring herrschenden Spannungsverhältnisse (Anordnung der einfachen und doppelten Bindungen, Zahl und Art der Seitenketten) auf die Stabilität des Systems N.C:C von grossem Einfluss sein werden, dass ferner vielleicht eine zu C:C conjugirte doppelte Bindung den auflockernden Einfluss dieser letzteren auf die Bindung N.C ganz oder theilweise aufhebt (hierdurch wäre die Sachlage beim Indol, Pyrrol, bei dem in dieser Mittheilung beschriebenen Körper  zu erklären). Es wird jedenfalls noch einer grossen Anzahl von Untersuchungen bedürfen, um mit Sicherheit zu entscheiden, ob das System N.C:C im allgemeinen locker gebaut ist und nur besondere Einflüsse es stabil machen können, oder umgekehrt, ob von einer allgemeinen, dem System als solchem innewohnenden Tendenz zum Auseinandergehen nicht die Rede ist und nur in einigen wenigen Fällen durch die ganze Configuration des Moleküls eine Auflockerung der N.C-Bindung hervorgerufen wird.

---

[1]) Diese Berichte 20, 1645 [1887].

[2]) Diese Berichte 25, 2777 [1892]; 26, 2991 [1893]; 28, 1459]1895].

[3]) Ann. d. Chem. 242, 348 [1887].

546. J. v. Braun: Ueber die Trennung der Coniumalkaloïde.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. August 1905.)

Eine quantitative Trennung der einzelnen, im Schierling vorkommenden Alkaloïdbasen [Coniin (in der *d*- und *l*-Form), Methylconiin (in der *d*- und *l*-Form), *γ*-Coniceïn, Conhydrin und Pseudoconhydrin] lässt sich bekanntlich nach den bisherigen Methoden kaum vollständig, jedenfalls nur in sehr umständlicher Weise, durchführen. Nachdem man die Hauptmenge des Hauptalkaloïds, des Coniins, herausfractionirt hat, erhält man ein an Nebenalkaloïden (Coniceïn, Methylconiin, Conhydrin) reiches Gemenge, aus welchem nur Conhydrin (resp. Pseudoconhydrin) dank seinem hohen Siedepunkt und Methylconiin dank seiner Eigenschaft als tertiäre Base leicht isolirt werden können; eine quantitative Isolirung des Coniceïns und des noch vorhandenen Coniins ist dagegen nicht leicht, und eine Trennung der beiden Basen ist bis jetzt lediglich durch fractionirte Krystallisation ihrer Salze versucht worden. A. W. Hofmann[1]) benutzte zu diesem Zweck die verschiedene Löslichkeit der Zinnchloriddoppelsalze in Wasser, R. Wolffenstein[2]) mit besserem, wenn auch nicht vollständigem Erfolg (sein Coniceïn war nämlich immer ganz schwach activ) die verschiedene Löslichkeit der Chlorhydrate in wässrigem Aceton.

Vor längerer Zeit schon fand ich gelegentlich einer demnächst zu publicirenden Untersuchung über die Aufspaltung des Coniins durch Chlor- und Brom-Phosphor, dass das Benzoylconiin, welches bereits verschiedene Forscher (Schotten und Baum[3]), Ladenburg[4])) in den Händen gehabt haben, sich in charakteristischer Weise von dem Benzoylirungsproduct des Coniceïns, dem auf S. 3096 dieses Heftes bereits beschriebenen Benzoyl-4-aminobutylpropylketon, $C_6H_5.CO.NH.[CH_2]_4.CO.C_3H_7$, unterscheidet. Während das Letztere nicht destillirbar, in Aether schwer löslich, in Ligroïn unlöslich ist, wird das Benzoylconiin von diesen beiden Lösungsmitteln spielend leicht aufgenommen und lässt sich unzersetzt destilliren. Es siedet unter einem Druck von 16 mm constant bei 203—204° und stellt dann eine glycerinähnliche, farblose Flüssigkeit dar, die auch nach monatelangem Stehen in der Kälte nicht erstarrt. Da nun aus beiden Benzoylirungsproducten durch Verseifung die zugehörigen Basen regenerirt werden können, so lag es nahe, die Benzoylirung zu einer Trennung der beiden Amine zu verwenden. Dieser Weg hat sich denn als durch-

1) Diese Berichte 18, 108 [1885].
2) Diese Berichte 28, 302 [1895].
3) Diese Berichte 17, 2549 [1884].
4) Diese Berichte 26, 854 [1893].

aus gangbar erwiesen. Ich habe ihn an verschiedenen, mir in liberaler Weise von der Merck'schen Fabrik zur Verfügung gestellten Präparaten, welche einen Gehalt von 15 pCt. bis zu 75 pCt. Coniceïn aufwiesen, geprüft und bin in allen Fällen zu einem vollkommen zufriedenstellenden Resultat gekommen. Nachdem das hochsiedende Conhydrin bei der fractionirten Destillation entfernt worden ist, benzoylirt man in alkalischer Lösung, schüttelt die vorhandene tertiäre Base mit verdünnter Säure aus und hat dann nur das Gemenge der beiden Benzoylverbindungen von einander zu trennen. Ich möchte, um die quantitative Durchführbarkeit der Methode zu zeigen, mir erlauben, den Trennungsweg an einem bestimmten Beispiel genauer zu schildern, und zwar wähle ich hierzu unter den untersuchten Basengemengen eines aus, welches mir aus Rücksicht auf das darin enthaltene tertiäre Alkaloïd besonders interessant erscheint.

Das Alkaloïdgemenge — ein bei der Coniinfabrication im Laufe der Jahre gesammeltes Nebenproduct — stellte eine nahezu farblose Flüssigkeit von intensivem Coniingeruch dar, welche das polarisirte Licht stark nach links drehte. Bei der Destillation ging ein kleiner Theil von 165—170°, die Hauptmenge von 170—180°, ein geringer Theil noch bis 225° über. Die letzten Tropfen des Destillats erstarrten beim Abkühlen; der gegen 175° siedende Antheil zeigte beim Eindampfen mit Salzsäure deutlich die Färbung der Coniceïnsalze.

104 g des Basengemenges werden zunächst der Destillation unterworfen, wobei alles bis etwa 190° Uebergehende aufgefangen wurde. Der Rückstand erstarrte nach dem Erkalten zu einem von etwas Oel durchtränkten Krystallbrei und wurde auf Thon gestrichen; der dabei resultirende, feste, weisse Körper (A), dessen Menge etwas weniger wie 1 g betrug, zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Aether den Schmelzpunkt (118°) und die Zusammensetzung des Conhydrins.

Das Gesammtdestillat wurde nun mit etwas überschüssigem Benzoylchlorid (180 g) und Natronlauge so lange geschüttelt, bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden war, das röthlich gefärbte Oel in Aether aufgenommen, zur Entfernung der tertiären Base (B) mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt und über geschmolzener Pottasche getrocknet. Aus der sauren Lösung wurde die tertiäre Base, welche weiter unten beschrieben ist, mit Natronlauge in Freiheit gesetzt, in Aether aufgenommen, über Aetzkali getrocknet und fractionirt (Menge 7 g).

Die ätherische Lösung der Benzoylverbindungen wurde nach dem Trocknen stark eingeengt und mit trocknem Ligroïn versetzt. Dabei fällt die Hauptmenge des Benzoyl-4-aminobutylpropylketons als schnell erstarrendes Oel (C) aus, während ein kleiner Theil — wahrscheinlich durch die Gegenwart des Benzoylconiceïns — in Lösung zurück-

gehalten wird. Die Lösung wird nun verdunstet und im Vacuum fractionirt, wobei nach einem geringfügigen Vorlauf die Hauptmenge bei 200—210° (16 mm) als schwach gelb gefärbtes Oel übergeht. Man unterbricht die Destillation, wenn die Temperatur auf ca. 220° gestiegen ist, löst den im Destillirkolben zurückbleibenden braunen Rückstand (das nicht destillirbare Benzoylaminoketon) in Aether, fällt mit Ligroïn und vereinigt mit (C). Das Destillat (D) wird zur Reinigung nochmals fractionirt, wobei es fast vollständig bei der Siedetemperatur des Benzoylconiins (203—204° bei 16 mm) übergeht (Ausbeute 124 g). C wird nochmals in Aether gelöst und mit Petroläther gefällt, wobei man 52 g des schneeweissen, bei 60° schmelzenden Benzoylaminobutylpropylketons erhält. Aus 104 g Ausgangsmaterial hat man demnach:

A) Conhydrin	ca. 1 g
B) Tertiäre Base	7 »
C) Benzoylaminobutylpropylketon 52 g, entsprechend Coniceïn	26 »
D) Benzoylconiin 124 g, entsprechend Coniin	68 »
zusammen	102 g.

Das aus einer Probe der Benzoylverbindung regenerirte Coniceïn (diese Regenerirung lässt sich allerdings, wie schon in der vorhergehenden Abhandlung erwähnt wurde, bis jetzt nicht ganz ohne Verluste durchführen) war optisch ganz inactiv und sott bei 173°. Das aus dem Benzoylconiin regenerirte Coniin erwies sich auch als ganz rein und war schwach linksdrehend: wahrscheinlich dürfte hier ein mit etwas *d*-Coniin vermengtes *l*-Coniin vorliegen, dessen Vorkommen im Schierling ja bereits beobachtet worden ist[1]). Die Zusammensetzung dieses Coniins aus den optischen Componenten habe ich nicht näher untersucht, mich dagegen etwas eingehender mit dem tertiären Amin befasst, da die bisherigen spärlichen Untersuchungen über die tertiären Coniumbasen weitere Beiträge nicht unerwünscht erscheinen lassen.

Die in der erwähnten Weise in Freiheit gesetzte Base geht vollständig zwischen 175.5° und 177° (751 mm) über, wobei der grösste Theil (5 g) constant bei 176° destillirt. Die Thatsache, dass sie weder von Benzoylchlorid noch von salpetriger Säure verändert wird, und die weiter unten mitgetheilte Zusammensetzung der Salze lassen keinen Zweifel darüber, dass man es mit einem methylirten Coniin zu thun hat. Als auffallend muss indessen das optische Verhalten der Base im Vergleich zu den Eigenschaften ihrer Salze hervorgehoben werden. Zu einer optischen Prüfung der unverdünnten Base reichte leider die Quantität nicht aus; eine alkoholische Lösung

[1]) Ahrens, diese Berichte 35, 1333 [1902].

der Base vom spec. Gewicht 0.7975 (1.3894 g Base in 10.1717 g Aethylalkohol) zeigte bei 24° im Decimeterrohr eine Drehung von +3.44°, woraus sich für diese Lösung die spec. Drehung zu $[\alpha]_D^{24} = +35.66^0$ berechnet.

Der Drehungswinkel von *d*-Methylconiin wurde zu +81.33° [1]), der von *l*-Methylconiin zu −81.92° [2]) gefunden. Wenn auch die spec. Drehung unserer reinen Base (nach Analogie mit dem Verhalten des Coniins in alkoholischer Lösung) wohl vielleicht etwas grösser als +35.66° sein dürfte, so erscheint es doch als wahrscheinlich, dass sie nicht +81° beträgt, d. h., dass die Base dem optischen Verhalten zufolge als Gemenge von viel *d*-Methylconiin mit wenig *l*-Methylconiin aufzufassen wäre. Mit diesem Schluss stimmte nun die Untersuchung der Salze ganz und garnicht; sie zeigen einen vollkommen einheitlichen Charakter und unterscheiden sich nicht unwesentlich von den Salzen des *d*-Methyl- und *l*-Methyl-Coniins, zwischen welchen die bisherigen Angaben allerdings auch keine ganz scharfe Uebereinstimmung aufweisen [3]).

Das Pikrat fällt aus concentrirter, ätherischer Lösung der Base mit ätherischer Pikrinsäure sofort als fester, gelber Krystallbrei aus, ist spielend leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Aether, schwer löslich in kaltem, ziemlich schwer löslich in heissem Wasser. Es schmilzt bei 114°.

0.1251 g Sbst.: 0.2246 g CO_2, 0.0619 g H_2O. — 0.1235 g Sbst.: 16.8 ccm N (21.5°, 711 mm).

$C_8H_{16}N.CH_3, C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 48.65, H 5.95, N 15.16.
Gef. » 48.96, » 6.13, » 15.22.

Das Pikrat des *d*-Methylconiins ist noch nicht beschrieben worden. Das Pikrat der *l*-Base (Ahrens, l. c.) schmilzt bei 122° und ist in warmem Wasser leicht löslich.

Das Platindoppelsalz fällt aus Wasser als orangerothes Krystallpulver aus, ist in heissem Wasser leicht, in kaltem nicht ganz leicht löslich; von Alkohol wird es garnicht aufgenommen. Es schmilzt bei 195°, und denselben Schmelzpunkt zeigt auch das Salz, welches man nach dem Abfiltriren der durch Platinchlorid in der Kälte erzeugten Fällung durch Eindunsten des Filtrats erhält.

0.2844 g Sbst.: 0.0799 g Pt.

$(C_9H_{19}N.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 28.13. Gef. Pt 28.10.

---

[1]) Wolffenstein, diese Berichte 27, 2614 [1894].

[2]) Ahrens, l. c.

[3]) Auch die Siedepunkte der Methylconiine sind etwas verschieden gefunden worden: für *d*-Methylconiin wird 173—174° (Wolffenstein, l. c.) und 175.5° (Passon, diese Berichte 24, 2678 [1891]), für *l*-Methylconiin 175.6° (Ahrens) angegeben.

Das Platinsalz des *d*-Methylconiins schmilzt bei 160° und ist in Wasser sehr leicht löslich[1]), das Salz des *l*-Methylconiins (Ahrens) ist in Wasser ziemlich leicht löslich und zeigt den Schmp. 153—154°. Unter Wasser schmilzt es zu einem Oel.

Das Golddoppelsalz fällt als Oel aus, wird beim Reiben fest, löst sich schwer in kaltem, nicht ganz leicht in heissem Wasser und krystallisirt beim langsamen Abkühlen der heiss gesättigten, wässrigen Lösung in gelben Nadeln, die aber auch nach längerem Trocknen sich etwas ölig anfühlen und nicht analysenrein zu erhalten waren. Der Schmelzpunkt war auch nicht ganz scharf, liegt aber sicher höher als 80°, da ein Erweichen des Salzes bei ca. 82° begann und erst gegen 90° vollständig war. Die Golddoppelsalze des *d*- und *l*-Methylconiins schmelzen bei 77—78°.

In welcher Weise nun die hier beschriebenen Thatsachen gedeutet werden sollen, ist vorläufig schwer zu entscheiden. Am nächsten würde es vielleicht liegen, an eine Isomerie im Sinne des Ladenburgschen Isoconiins und Isostilbazolins[2]) zu denken, doch muss hierzu das Verhalten der Base noch einer weiteren Prüfung unterzogen werden. Es soll vor allem versucht werden, aus dem noch vorhandenen Ausgangsmaterial soviel von der tertiären Base zu isoliren, dass eine weitere Prüfung ihrer Eigenschaften vorgenommen werden kann. Reicht das Material dazu nicht aus, so ist leider keine bestimmte Aussicht vorhanden, dass die Untersuchung zu Ende geführt werden kann, da nur ein glücklicher Zufall mir wieder dasselbe tertiäre Alkaloïd in die Hände spielen könnte.

---

547. Eduard Buchner und Richard von der Heide: Spiegelbildisomerie bei Carbonsäuren des Cyclopropans.

[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirthschaftl. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 14. August 1905.)

Die Stellungs- und Stereo-Isomeren der Trimethylen- oder Cyclopropan-Di- und -Tri-Carbonsäuren sind schon länger bekannt. Dagegen fehlen bis jetzt Versuche über das Auftreten von optisch-activen Formen, obwohl die Theorie solche voraussehen lässt[3]). Fälle von Spiegelbildisomerie wurden bei analog constituirten Dicarbonsäuren

[1]) Passon, l. c.

[2]) Diese Berichte 26, 854 [1893]; 27, 853, 859 [1894]; 29, 422, 2706, 2710 [1896]; 34, 3416 [1901]; 36, 3694 [1903]; 37, 3688 [1904].

[3]) J. H. van't Hoff, Lagerung der Atome im Raume, 2. Aufl. 1894, 84; A. von Baeyer, Ann. d. Chem. 258, 151 [1890]; E. Buchner, ebenda 284, 207 [1895]; O. Aschan, diese Berichte 35, 3389 [1902]; E. Mohr, Journ. f. prakt. Chem. [2] 68, 374 [1903].

anderer Kohlenstoffringe schon festgestellt bei der Dihydro-*o*-phtalsäure[1]) und bei der *trans*-Hexahydro-phtalsäure[2]).

Die Untersuchung der einschlägigen Verhältnisse bei den Cyclopropanderivaten schien insofern wünschenswerth, als es sich hier um die einfachsten unbestrittenen Ringverbindungen handelt, deren Kohlenstoffatome unter allen Umständen in einer Ebene liegen müssen, was bei den übrigen erst eines besonderen Beweises bedarf. Die Trimethylenabkömmlinge stehen nach Baeyer's Spannungslehre in nahen Beziehungen zu den Aethylenderivaten, welche gleichsam einen nur zweigliedrigen Kohlenstoffring enthalten sollen. Bei Letzteren sind nach der Theorie keine spiegelbildisomeren Dicarbonsäuren zu erwarten; thatsächlich ist weder bei der Fumar- noch bei der Maleïn-Säure eine Spaltung gelungen[3]). Es war deshalb auch interessant, zu constatiren, ob der nach der Theorie vorhandene Unterschied zwischen diesen Trimethylen- und Aethylen-Derivaten: Auftreten, bezw. Fehlen von optisch-activen Formen, in Wirklichkeit existirt.

Von den drei theoretisch vorauszusehenden und auch bekannten Cyclopropandicarbonsäuren besitzt, wie sich mit Hülfe der Kohlenstoffmodelle leicht feststellen lässt, nur eine, die *trans*-1.2-Dicarbonsäure, ein Spiegelbild. Thatsächlich ist es uns gelungen, diesen Körper zu spalten. Die optische Activität ist eine recht bedeutende; die specifische Drehung beträgt: $[\alpha]_D^{27^0} = \pm 84.5^0$, wie wir uns durch Darstellung der beiden Antipoden vergewissern konnten. Dagegen sind übereinstimmend mit der Theorie alle Versuche gescheitert, die 1.1- oder die *cis*-1.2-Cyclopropandicarbonsäure zu zerlegen.

Auch die drei Trimethylentricarbonsäuren, welche die Theorie verlangt, sind bekannt. Auf die Untersuchung der *cis*-1.2.3-Tricarbonsäure mussten wir leider verzichten, da sie nur sehr schwer zugänglich ist[4]). Die beiden anderen Isomeren sind untersucht; während die *cis-trans*-1.2.3-Tricarbonsäure kein Spiegelbild besitzt und thatsächlich nicht spaltbar ist, lässt sich die 1.1.2-Tricarbonsäure im Einklang mit der Theorie ohne Schwierigkeit in die Antipoden zerlegen. Abermals wurden beide dargestellt, die specifische Drehung betrug: $[\alpha]_D^{26^0} = \pm 84.8^0$.

---

[1]) W. F. Proost, diese Berichte 27, 3185 [1894].

[2]) A. Werner und H. E. Conrad, ebenda 32, 3046 [1899].

[3]) Anschütz und Hinze, Ann. d. Chem. 239, 164 [1887]; A. Le Bel, diese Berichte 27, R. 470 [1894]; P. Walden, siehe A. Werner, Stereochemie 1904, 181. Bei den Zimmtsäuren scheinen allerdings nach den neuesten Untersuchungen von Erlenmeyer jun. Spiegelbildisomere vorzukommen; hier ist aber auch an Stelle der einen Carboxylgruppe ein Phenyl getreten.

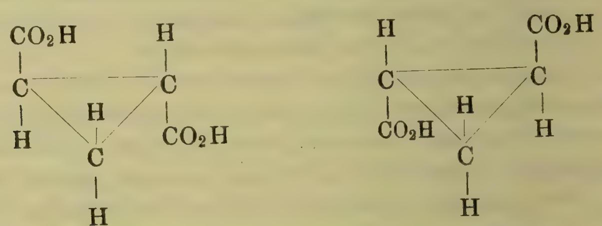
[4]) W. H. Perkin jun., Journ. chem. Soc. 47, 826 [1885]. Vergl. Buchner und Witter, Ann. d. Chem. 284, 225 [1895].

Es erscheint im ersten Augenblick vielleicht auffallend, dass das Drehvermögen der optisch-activen Trimethylen-Di- und -Tri-Carbon-säuren nahezu denselben Werth besitzt. Zum Vergleich ist es aber nöthig, das molekulare Drehvermögen oder die Molekularrotation[1]) zu berechnen, welche Zahlen weit aus einander liegen:

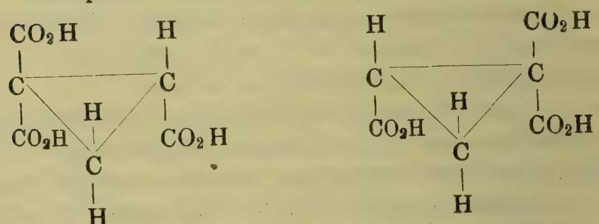
Cyclopropan-*trans*-1.2-dicarbonsäure $[M] = \pm 109.8^0$.
Cyclopropan-1.1.2-tricarbonsäure . . $[M] = \pm 147.5^0$.

Was die Schmelzpunkte der optisch-activen Verbindungen betrifft, so sind sie bei der Di- und bei der Tri-Carbonsäure identisch mit den Schmelzpunkten der Racemkörper; es wird nach Landolt[2]) dadurch wahrscheinlich, dass Letztere nicht als Verbindungen, sondern nur als molekulare Gemenge der beiden Antipoden zu betrachten sind.

Die dargestellten optisch-activen Modificationen lassen sich durch folgende Formelbilder veranschaulichen:



Antipoden der *trans*-1.2-Cyclopropandicarbonsäure.



Antipoden der 1.1.2-Cyclopropantricarbonsäure.

Zur Spaltung der Racemkörper mussten wir von vornherein auf die biochemische Methode verzichten, da sich schon früher[3]) ergeben hatte, dass die Cyclopropanderivate ein ausserordentlich schlechtes Nährmedium für Mikroorganismen vorstellen. Es scheint den Pilzen die Fähigkeit zur Aufsprengung des Kohlenstoffringes, welches zur Assimilirung wohl der erste Schritt wäre, vollständig zu fehlen. Dagegen gelang die Isolirung der Spiegelbilder mit Hülfe von optisch-activen Basen ohne Schwierigkeit.

---

[1]) H. Landolt, Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl. 1898. 5.

[2]) a. a. O. 75.

[3]) Buchner u. Papendieck, Ann. d. Chem. 284, 215 [1895].

Spaltung der *r-trans*-1.2-Cyclopropandicarbonsäure.

Die Säure wurde zum Theil durch Umlagerung in der Kalischmelze[1]) aus *cis*-1.2-Dicarbonsäure, die selbst wieder aus 1.1.2-Tricarbonsäure nach Conrad und Guthzeit[2]) gewonnen war, dargestellt, theils auch nach einem zweckmässigen synthetischen Verfahren, welches der Bruder des Einen von uns kürzlich beschrieben hat[3]), aus dem Reactionsproduct zwischen Phenylbutadiën und Diazoessigester unter Wegoxydiren von Benzoësäure erhalten.

Isolirung der dextrogyren Form.

Mittels Brucin. Löst man 3.5 g der Säure (1 Mol.-Gew.) und 25.09 g der Base (2 Mol.-Gew.) in 1170 ccm kochendem Wasser auf und filtrirt heiss, so haben sich nach sechsstündigem Stehen 14 g des Brucinsalzes (ca. 50 pCt. der Theorie) ausgeschieden. Will man zur *d*-Säure gelangen, so erweist es sich als nothwendig, noch viermal aus heissem Wasser umzukrystallisiren, bis sich schliesslich nur mehr 8 g ausscheiden. Diese werden in kaltem Wasser suspendirt und mit überschüssiger Natronlauge zersetzt. Nach dem Abfiltriren des Brucins wird mit Schwefelsäure angesäuert und mittels des Pip'schen Apparates erschöpfend mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wird mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers die reine *d-trans*-1.2-Cyclopropandicarbonsäure. Schmp. 175°.

Drehvermögen: 0.2003 g Säure in destillirtem Wasser zu 10 ccm gelöst, gaben im 1 dm-Rohr des Lippich'schen Polarisationsapparates mit dreitheiligem Gesichtsfeld bei Natriumlicht und 27° als Durchschnitt einer Reihe von Ablesungen eine Drehung von + 1.70°, woraus sich als specifische Drehung berechnet: $[\alpha]_D^{27^\circ} = + 84.87^\circ$.

Zur Prüfung, ob die Spaltung vollständig erreicht sei, wurde ein Theil der Säure abermals in das Brucinsalz verwandelt und in so viel kochendem Wasser gelöst, dass nur die Hälfte zur Ausscheidung gelangte; die erhaltene Krystallisation wurde noch mehrmals unter Verlusten umkrystallisirt und schliesslich in die Säure übergeführt. Das Drehvermögen war unverändert geblieben.

0.2027 g Säure in Wasser zu 10 ccm gelöst, gaben im 1 dm-Rohr bei 26° und Natriumlicht als Drehung + 1.72°; daraus berechnet sich die specifische Drehung: $[\alpha]_D^{26^\circ} = + 84.84^\circ$.

---

[1]) Buchner und Papendieck, Ann. d. Chem. 284, 218 [1895].

[2]) Diese Berichte 17, 1187 [1884].

[3]) Carl von der Heide, diese Berichte 37, 2101 [1904].

Analyse der *d*-Säure:

0.1653 g Sbst.: 0.2789 g CO_2, 0.0717 g H_2O.

$C_5H_6O_4$. Ber. C 46.14, H 4.66.
Gef. » 46.01, » 4.86.

Analyse des Brucinsalzes, welches auf 1 Molekül *trans*-Säure 2 Moleküle Brucin enthält, also das normale Salz repräsentirt, und über Schwefelsäure getrocknet (nicht im Vacuum) 6 Moleküle Krystallwasser besitzt, die bei 120° entweichen.

0.1450 g Sbst.: 0.3163 g CO_2, 0.0904 g H_2O. — 0.1391 g Sbst.: 0.3035 g CO_2, 0.0871 g H_2O. — 0.1483 g Sbst.: 7.4 ccm N (25°, 764 mm). — 0.1426 g Sbst.: 7.0 ccm N (23°, 764 mm). — 0.9101 g Sbst.: 0.0972 g H_2O. — 0.8400 g Sbst.: 0.0915 g H_2O.

$C_{51}H_{58}O_{12}N_4 + 6\,H_2O$.
Ber. C 59.61, H 6.89, N 5.47, H_2O 10.53,
Gef. » 59.48, 59.50, » 6.99, 7.02, » 5.63, 5.59, » 10.69, 10.89.

0.1128 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.2763 g CO_2, 0.0700 g H_2O. — 0.1557 g Sbst.: 8.0 ccm N (18°, 766 mm).

$C_{51}H_{58}O_{12}N_4$. Ber. C 66.61, H 6.36, N 6.11.
Gef. » 66.80, » 6.96, » 6.08.

Mittels Chinin. Zur Auflösung der Dicarbonsäure (1 Mol.-Gew.) in viel siedendem Wasser wurde eine heisse alkoholische Lösung der Base (1 Mol.-Gew.) zugefügt und der Alkohol durch Kochen verjagt. Die beim Erkalten sich ausscheidenden, sternförmige Aggregate von hexagonalem Habitus bildenden Krystalle wurden durch oftmaliges Umkrystallisiren unter Verlust gereinigt. Eine Löslichkeitsbestimmung des Salzes ergab, dass in 100 ccm der Lösung bei 16° 0.1376 g Salz gelöst sind. Nun wurde mit Ammoniak zersetzt und die Säure in der oben beschriebenen Weise isolirt. Schmp. 175°.

Drehvermögen: 0.2037 g Säure in Wasser zu 10 ccm gelöst. Drehung im 1 dm-Rohr bei Natriumlicht und 27°: + 1.72°. Daraus spec. Drehung: $[\alpha]_D^{27^0} = + 84.42^0$.

Analyse des Chininsalzes, welches aus 1 Molekül *trans*-Säure und 1 Molekül Chinin entstanden ist, also ein saures Salz repräsentirt, und lufttrocken 2 Moleküle Krystallwasser enthält, die bei 125° entweichen:

0.1123 g Sbst. (lufttrocken): 0.2520 g CO_2, 0.0711 g H_2O. — 0.1642 g Sbst.: 8.5 ccm N (23°, 762 mm). — 0.6640 g Sbst.: 0.0480 g H_2O. — 0.3958 g Sbst.: 0.0295 g H_2O.

$C_{25}H_{30}O_6N_2 + 2\,H_2O$. Ber. C 61.16, H 7.00, N 5.73, H_2O 7.35.
Gef. » 61.20, » 7.10, » 5.88, » 7.23, 7.45.

0.1105 g Sbst. (bei 125° getrocknet): 0.2674 g CO_2, 0.0682 g H_2O.

$C_{25}H_{30}O_6N_2$. Ber. C 66.03, H 6.67.
Gef. » 66.01, » 6.92.

Isolirung der *l-trans*-1.2-Dicarbonsäure.

Mittels Cinchonidin. 6 g *r*-Säure (1 Mol.-Gew.) und 13.56 g feingepulverter Base (1 Mol.-Gew.) wurden in 360 ccm kochendem Wasser gelöst. Nach 12 Stunden hatten sich 8.7 g Salz in Form von Drusen abgeschieden, welche durch sechsmaliges Umkrystallisiren unter Verlust gereinigt wurden. Die in der gewöhnlichen Weise daraus in Freiheit gesetzte *l-trans*-1.2-Cyclopropandicarbonsäure zeigte den Schmp. 175°.

Drehvermögen: 0.4034 g Säure in Wasser zu 20 ccm gelöst. Drehung im 2 dm-Rohr bei 27° und Natriumlicht: — 3.41°. Spec. Drehung: $[\alpha]_D^{27^0} =$ — 84.53°.

Das Drehvermögen entsprach demnach der Erwartung Die Säure erscheint als der Antipode der oben beschriebenen Rechtsform; sie besitzt gleiche optische Activität, aber mit entgegengesetztem Vorzeichen.

Analyse des Cinchonidinsalzes, das durch Verbindung von 1 Molekül Säure und 1 Molekül Base entstanden ist und lufttrocken 2 Moleküle Krystallwasser enthält, die bei 125° entweichen:

0.1166 g Sbst. (lufttrocken): 0.2666 g CO_2, 0.0759 g H_2O. — 0.1512 g Sbst.: 8.3 ccm N (21°, 759 mm). — 0.4860 g Sbst.: 0.0380 g H_2O. — 0.6555 g Sbst.: 0.0485 g H_2O.

$C_{24}H_{28}O_5N_2 + 2\,H_2O$. Ber. C 62.55, H 7.02, N 6.10, H_2O 7.83.
Gef. » 62.34, » 7.30, » 6.27, » 7.82, 7.40.

0.1214 g Sbst. (bei 125° getrocknet): 0.3028 g CO_2, 0.0729 g H_2O. — 0.1433 g Sbst.: 8.5 ccm N (23°, 763 mm).

$C_{24}H_{28}O_5N_2$. Ber. C 67.85, H 6.66, N 6.62.
Gef. » 68.01, » 6.73, » 6.75.

Aus der Mutterlauge des Brucinsalzes der *d*-Säure gelang es, durch schrittweises Eindampfen unter Verwerfen der ersten Abscheidungen schliesslich Krystallisationen zu erhalten, aus welchen ebenfalls reine *l*-Säure gewonnen werden konnte.

Drehvermögen: 0.2023 g Säure in Wasser zu 10 ccm gelöst; 27°, Natriumlicht. Drehung im 1 dm-Rohr: — 1.71°. Spec Drehung: $[\alpha]_D^{27^0} =$ — 84.53°.

Aus der Mutterlauge des Chininsalzes der *d*-Form wurde in ganz ähnlicher Weise ebenfalls die reine *l*-Modification isolirt. Spec. Drehung: $[\alpha]_D^{27^0} = -84.40^0$.

Spaltung der *r*-1.1.2-Cyclopropantricarbonsäure.

Isolirung der dextrogyren Form mittels Brucin. Man benutzt das saure Salz, welches auf 1 Molekül Säure 2 Moleküle Base enthält. Die daraus gewonnene Säure zeigte den Zersetzungspunkt

187°; die specifische Drehung änderte sich bei nochmaliger Reinigung durch das Brucinsalz nicht mehr.

0.2022 g Säure, gelöst in Wasser zu 10 ccm. 26°, Natriumlicht. Drehung im 1 dcm-Rohr: + 1.71°. Spec. Drehung: $[\alpha]_D^{26°} = +84.57°$.

Die Analyse des Brucinsalzes, welches lufttrocken 4 Moleküle Krystallwasser enthält und bei 130° wasserfrei wird, ergab:

0.3422 g Sbst. (auf 130° erhitzt): 0.0233 g H_2O. — 0.4539 g Sbst.: 0.0310 g H_2O.

$C_{52}H_{58}O_{14}N_4 + 4H_2O$. Ber. H_2O 6.97. Gef. H_2O 6.81, 6.83.

0.1350 g Sbst. (bei 130° getrocknet): 0.3214 g CO_2, 0.0747 g H_2O. — 0.1321 g Sbst.: 6.9 ccm N (17°, 757 mm).

$C_{52}H_{58}O_{14}N_4$. Ber. C 64.82, H 6.09, N 5.83.
Gef. » 64.92, » 6.20, » 6.05.

Mittels Chinin. Das zur Isolirung verwendete Salz enthielt auf 1 Molekül Tricarbonsäure 2 Moleküle Base. Erst nach vielmaligem Umkrystallisiren und erneuter Behandlung der Säure mit Chinin gelang es schliesslich, den reinen *d*-Antipoden zu isoliren.

0.2027 g Säure, in Wasser zu 10 ccm gelöst. 25°, Natriumlicht. Drehung im 1 dcm-Rohr: + 1.72°. Spec. Drehung: $[\alpha]_D^{25°} = +84.84°$.

Das Chininsalz enthält lufttrocken 2 Moleküle Krystallwasser, die bei 130° entweichen.

0.4626 g Sbst. (auf 130° erhitzt): 0.0196 g H_2O. — 0.5851 g Sbst.: 0.0240 g H_2O.

$C_{46}H_{54}O_{10}N_4 + 2H_2O$. Ber. H_2O 4.20. Gef. H_2O 4.24, 4.10.

0.1270 g Sbst. (bei 130° getrocknet): 0.3122 g CO_2, 0.0757 g H_2O. — 0.1420 g Sbst.: 8.4 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{46}H_{54}O_{10}N_4$. Ber. C 67.08, H 6.63, N 6.83.
Gef. » 67.05, » 6.68, » 6.75.

Die Isolirung der *l*-1.1.2-Cyclopropantricarbonsäure gelang mit Hülfe des Cinchonidinsalzes, das auf 1 Molekül Säure 1 Molekül Base enthält, nach vielem Umkrystallisiren, wobei die Ausscheidung des Salzes manchmal erst nach Impfen mit einigen Krystallen erfolgte.

0.2020 g Säure, gelöst in Wasser zu 10 ccm. 26°, Natriumlicht. Drehung im 1 dcm-Rohr: — 1.71°. Spec. Drehung: $[\alpha]_D^{26°} = -84.65°$.

Analyse des bei 130° getrockneten Cinchonidinsalzes:

0.1285 g Sbst.: 0.3013 g CO_2, 0.0712 g H_2O. — 0.1446 g Sbst.: 7.7 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{25}H_{28}O_7N_2$. Ber. C 64.04, H 6.04, N 6.00.
Gef. » 63.95, » 6.21, » 6.15.

Vergebliche Spaltungsversuche bei der *cis*-1.2- und 1.1-Cyclopropan-dicarbonsäure, sowie der *cis-trans*-1.2.3-Cyclopropan-tricarbonsäure.

Von der Ersterwähnten dieser Säuren wurden das Chinin- und das Brucin-Salz, von den beiden Letzterwähnten das Chinin- und das Cinchonidin-Salz näher untersucht[1]); die daraus wiedergewonnenen Säuren erwiesen sich in allen Fällen als optisch-inactiv. Eine Spaltung war nicht zu erzielen.

---

548. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die Condensation von α-Ketonsäuren mit Aldehyden durch Salzsäure resp. Natronhydrat.

(Eingegangen am 31. Juli 1905.)

Claisen und Claparède[2]), sowie Baeyer und Drewsen[3]) haben gezeigt, dass bei der Condensation von Brenztraubensäure und aromatischen Aldehyden durch gasförmige Salzsäure β-,γ-ungesättigte Fällen α-Ketonsäuren entstehen.

Ganz anders verhält sich bei derselben Condensationsmethode, wie ich mit einer Reihe von Schülern zeigen konnte, die Phenylbrenztraubensäure[4]), indem dieselbe in allen bisher untersuchten Fällen α-Oxolactone liefert.

Wie ich nun vor kurzem fand[5]), lassen sich aromatische Aldehyde auch durch wässrige Natronlauge mit Brenztraubensäure condensiren; es entstehen hierbei prächtig gelb bis orangegelb gefärbte krystallinische Säuren, welche die Formel:

$$R.CH:CH.CO.COOH$$

besitzen.

Die durch alkalische Condensation der Brenztraubensäure mit Benzaldehyd erhaltene Säure unterscheidet sich aber wesentlich von der gleich constituirten Säure von Claisen und Claparède.

Es war daher von Wichtigkeit, auch die Condensation der Phenylbrenztraubensäure mit aromatischen Aldehyden durch Natronlauge zu studiren, um zu sehen, ob auch hier verschiedene Producte entstehen.

Beim Zusammenbringen von 16 g Phenylbrenztraubensäure und 10 g Benzaldehyd mit 60 g einer Natronlauge von 10 pCt. erhält man nach längerem Schütteln eine nur blassgelb gefärbte Lösung, aus

---

[1]) Ausführliche Angaben siehe Inaugural-Dissertation von Richard von der Heide, Berlin 1905.

[2]) Diese Berichte 14, 2472 [1881].

[3]) Diese Berichte 15, 2862 [1882].

[4]) Ann. d. Chem. 333, 160 [1904].

[5]) Diese Berichte 36, 2527 [1903].

welcher sich erst nach einiger Zeit ein fast farbloser Krystallbrei abscheidet. Derselbe stellt das Natriumsalz einer Säure vor. Die freie Säure erhält man am besten, wenn man das Natriumsalz mit verdünnter Salzsäure in der Kälte stehen lässt und sodann mit Aether auszieht. Der Aetherrückstand ergiebt, aus Alkohol krystallisirt, prachtvolle, diamantglänzende Krystalle, welche bei 175° schmelzen.

Die Substanz hat stark saure Eigenschaften; mit überschüssiger Natronlauge erwärmt, scheidet sie Benzaldehyd ab. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht mehr gefärbt. Beim Erwärmen mit Salzsäure bildet sich das früher beschriebene α-Oxo-$\beta\gamma$-diphenylbutyrolacton, welches durch den Schmp. 206° und seine Eisenchloridreaction identificirt wurde. Daraus ergiebt sich, dass die Säure die Bestandtheile der Phenylbrenztraubensäure und des Benzaldehydes enthalten muss.

Die Analyse gab auf die Formel $C_{16}H_{14}O_4$ stimmende Werthe. Der Säure kommt daher die folgende Constitution zu:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH(OH).\underset{\displaystyle C_6H_5}{CH}.CO.COOH, \end{array}$$

mit welcher sowohl die erwähnten Reactionen als die im Folgenden zu beschreibenden aufs beste übereinstimmen.

Bemerkenswerth ist es, dass die Säure als γ-Hydroxysäure im freien Zustand so beständig ist und verhältnissmässig schwer in das Lacton übergeht.

Zur Charakterisirung der Säure als α-Ketonsäure wurde die Einwirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin untersucht. Ersteres ergiebt ein amorphes Oxim vom Schmp. 96°, Letzteres dagegen ein in gelben Nädelchen krystallisirendes, neutrales Phenylhydrazonanhydrid vom Schmp. 188°, dem wahrscheinlich die Formel:

$$\begin{array}{rl} C_6H_5.CH & \!\!\!—\; CH.C_6H_5 \\ C_6H_5.NH.N:C.CO.O & \end{array}$$

zukommt. Zum Vergleich wurde daher auch auf das α-Oxodiphenylbutyrolacton Phenylhydrazin einwirken gelassen. Dabei bildet sich jedoch lediglich ein farbloses Phenylhydrazinsalz vom Schmp. 136° und der Zusammensetzung $C_{22}H_{20}O_3N_2$.

Reduction der α-Oxo-β,γ-diphenyl-γ-hydroxybuttersäure mit Natriumamalgam.

Zum weiteren Beweis für die Constitution der Säure wurde deren Reduction ausgeführt, bei welcher entweder die von Erlenmeyer und Lux [1]) beschriebenen α-Hydroxy-β,γ-diphenylbutyrolactone oder Stereoisomere dazu zu erwarten waren.

---

[1]) Diese Berichte 31, 2230 [1898].

Schon der erste Reductionsversuch, der unter vollständig anderen Erscheinungen verlief, als die Reduction des α-Oxodiphenylbutyrolactons, zeigte unzweifelhaft, dass die α-Oxo-γ-hydroxysäure einer anderen stereoisomeren Reihe angehört als die isomere Säure, welche dem früher beschriebenen α-Oxo-β,γ-diphenylbutyrolacton zu Grunde liegt. Die bei der Reduction entstehenden Körper weichen vollständig von den von Erlenmeyer und Lux bei der Reduction des α-Oxolactons erhaltenen ab.

Man verfährt bei der Reduction am besten wie folgt.

Eine Lösung von 6 g des Natriumsalzes der Säure in 600 ccm Wasser wird allmählich mit dem Zwölffachen der berechneten Menge Natriumamalgam (3 pCt.) in kleinen Portionen unter fortgesetztem Schütteln und Einleiten von Kohlensäure versetzt. Nach 2 Tagen ist die Reduction beendet. Die filtrirte Lösung wird angesäuert und zur Bildung der Lactone einige Zeit erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich neben einem weissen, flockigen Niederschlag ein Oel ab, welches aber nur theilweise fest wird. Der Niederschlag wird durch Decantiren getrennt, filtrirt und getrocknet.

In heissem Chloroform ist er nur theilweise löslich. Der gelöste Theil scheidet sich beim Erkalten oder auf Zusatz von Ligroïn als mikrokrystallinisches Pulver ab, welches bei 127° schmilzt und neutral reagirt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O_3$.

Danach liegt ein α-Hydroxy-β,γ-diphenylbutyrolacton vor, welches aber, wie eine vergleichende Untersuchung ergab, verschieden ist von dem aus Chloroform in schönen Nädelchen krystallisirenden Hydroxylacton desselben Schmelzpunkts und derselben Constitution von Erlenmeyer und Lux.

Wie dieses wird es durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in Desylessigsäure verwandelt.

Der in heissem Chloroform unlösliche Theil wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in sehr kleinen Nädelchen erhalten, welche bei 171° schmelzen und neutral reagiren. Die Analyse stimmt auf die Formel $C_{16}H_{14}O_3$.

Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure wurde auch aus diesem Körper Desylessigsäure erhalten. Danach stellt der Körper gleichfalls ein α-Hydroxylacton der Formel:

$$\begin{array}{c} C_6H_5.CH \text{———} \text{———} CH.C_6H_5 \\ CH(OH).CO.O \end{array}$$

vor.

Der Schmelzpunkt ist fast derselbe, wie der des anderen von Erlenmeyer und Lux aus dem α-Oxodiphenylbutyrolacton gewonnenen Hydroxylactons (Schmp. 170°). Trotzdem sind beide Körper wesentlich von einander verschieden. Das früher erhaltene Hydroxylacton ist in heissem Chloroform leicht löslich und wird aus Alkohol

in derben Krystallen erhalten, während das neu erhaltene Lacton in Chloroform so gut wie unlöslich ist und niemals in grösseren Krystallen zu erhalten ist.

Danach sind jetzt alle vier denkbaren racemischen Modificationen des α-Hydroxylactons obiger Formel bekannt.

Die Thatsache, dass bei stereoisomeren Lactonen die Schmelzpunkte so nahe übereinstimmen, ist nicht neu, wie die folgende Zusammenstellung zeigt; immerhin ist die Erscheinung ausserordentlich bemerkenswerth.

$C_6H_5.CH$——$CH.CH_2.C_6H_5$ giebt zwei $C_6H_5.CH$——$CH.CH_2.C_6H$
$CO.CO.O$ Lactone $CH(OH).CO.O$
Schmp. 171° Schmp. 113° und 153°,

$C_6H_5.CH_2.CH$——$CH.C_6H_5$ giebt zwei $C_6H_5.CH_2.CH$——$CH.C_6H$
$CO.CO.O$ Lactone $CH(OH).CO.O$
Schmp. 134° Schmp. 109—110° und 155—156°,

Stereoisomeres α-Oxolacton,

$C_6H_5.CH_2.CH$——$CH.C_6H_5$ giebt zwei $C_6H_5.CH_2.CH$——$CH.C_6H_5$
$CO.CO.O$ Lactone $CH(OH).CO.O$
Schmp. 137° Schmp. 110° und 155°

$C_6H_5.CH$——$CH.C_6H_4.OCH_3$ giebt zwei $C_6H_5.CH$——$CH.C_6H_4.O.C$
$CO.CO.O$ Lactone $CH(OH).CO.O$
Schmp. 191° Schmp. 123° und 155°

$C_6H_5.CH$——$CH.C_6H_3<^O_O>CH_2$ giebt ein $C_6H_5.CH$——$CH.C_6H_3<^O_O>C$
$CO.CO.O$ Lacton $CH(OH).CO.O$
Schmp. 205° Schmp. 153°.

Stereoisomeres α-Oxolacton:

$C_6H_5.CH$——$CH.C_6H_3<^O_O>CH_2$ giebt ein $C_6H_5.CH$——$CH.C_6H_3<^O_O>C$
$CO.CO.O$ Lacton $CH(OH).CO.O$
Schmp. 208° Schmp. 155°,

$C_6H_5.CH$——$CH.C_6H_5$ giebt zwei $C_6H_5.CH$——$CH.C_6H_5$
$CO.CO.O$ Lactone $CH(OH).CO.O$
Schmp. 206° Schmp. 127° und 170°.

$C_6H_5.CH(OH).CH.CO.COOH$ giebt zwei $C_6H_5.CH$——$CH.C_6H$
C_6H_5 Lactone $CH(OH).CO.O$
Schmp. 175° Schmp. 127° und 171°.

In allen Fällen treten sehr deutliche Unterschiede in der Löslichkeit und in den Krystallen auf. Besonders auffallend ist es, dass auch die aus den beiden, zuerst angeführten, structurverschiedenen α-Oxolactonen durch Reduction gebildeten stereoisomeren Hydroxylactone beinahe dieselben Schmelzpunkte zeigen.

Der verschiedene Reductionsverlauf bei dem Diphenyl-α-oxobutyrolacton und der α-Oxo-γ-hydroxysäure zeigte, dass beide Körper verschiedenen stereoisomeren Reihen angehören, und wir versuchten daher, nochmals aus der α-Oxo-γ-hydroxysäure mit Salzsäure ein stereoisomeres α-Oxolacton zu gewinnen. Es ergab sich jedoch, dass sowohl Schmelzpunkt und Krystallform, als Löslichkeit des entstehenden Lactons genau dieselben sind, wie bei dem früher untersuchten Lacton, sodass man annehmen muss, dass durch die Salzsäure ein Uebergang von der einen in die andere stereoisomere Reihe bewerkstelligt wird, wie dies auch von Erlenmeyer und Kehren bei den beiden stereoisomeren Lactonen der Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH\text{———}CH.C_6H_4.C_3H_7 \\ \quad\quad\quad CO.CO.O \end{array}$$

beim Erhitzen mit Eisessig beobachtet wurde.

Umgekehrt gelang es nun auch, bei mehrtägigem Stehen einer stark alkalischen Lösung des Diphenyl-α-oxobutyrolactons seine Umwandelung in die α-Oxo-γ-hydroxysäure vom Schmp. 175° nachzuweisen.

Ausser durch die verschiedenen Eigenschaften der durch die Reduction gebildeten α-Hydroxylactone, liess sich die Zugehörigkeit der α-Oxo-γ-hydroxysäure zu einer anderen stereoisomeren Reihe auch dadurch beweisen, dass es gelang, bei der Reduction noch zwei andere Producte zu erhalten, die bei der Reduction des α-Oxolactons nie beobachtet werden konnten.

Sie entstehen vorwiegend, wenn man in concentrirter Lösung reducirt, lassen sich aber auch bei der Innehaltung obiger Verdünnung nicht vermeiden. Sie verdanken ihre Entstehung einer Pinakonreduction.

Zu ihrer Gewinnung wird das Filtrat der beiden beschriebenen Lactone zusammen mit dem halbfesten Producte mit Aether ausgeschüttelt. Die sauer reagirende Aetherlösung wird mit einer Lösung von Natriumbicarbonat durchgeschüttelt zur Aufnahme der sauren Bestandtheile.

Der beim Abdestilliren der neutralen, ätherischen Lösung hinterbleibende Rückstand wurde mit Barythydratlösung erwärmt, wobei sich ein schwer lösliches Baryumsalz abschied. Der aus dem Baryumsalz mit Salzsäure in Freiheit gesetzte Körper wurde mit Aether extrahirt und hinterblieb beim Abdestilliren in Form schöner, wasserheller

Prismen, welche, nochmals aus Chloroform und Ligroïn krystallisirt, bei 236° schmolzen. Sie reagiren neutral. Auf Grund der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung besitzt der Körper die Formel: $C_{32}H_{26}O_6$. Er ist also ein Dilacton von der Constitution:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.\dot{C}H — \dot{C}(OH)-\dot{C}(OH).\dot{C}H.C_6H_5 \\ C_6H_5.CH.O.CO \qquad CO.O.CH.C_6H_5 \end{array} .$$

Aus den löslichen Baryumsalzen liessen sich noch geringe Mengen der beiden obigen Hydroxylactone gewinnen.

Die oben erwähnte Bicarbonatlösung wurde angesäuert und ausgeäthert. Der Rückstand wurde gleichfalls mit Barythydratlösung behandelt, wobei sich ein schwer lösliches Baryumsalz abschied. Aus der Lösung konnte Phenyl-α-milchsäure erhalten werden.

Das schwer lösliche Baryumsalz, mit Salzsäure zersetzt, gab an Aether einen Körper ab, welcher sich bereits beim Abdestilliren in kleinen Kryställchen ausschied. Nach der Krystallisation aus Chloroform schmolzen sie bei 212° und gaben bei der Verbrennung auf die Formel $C_{18}H_{18}O_6$ stimmende Werthe.

Die Substanz reagirt stark sauer und giebt ein schwer lösliches, saures Kaliumsalz von der Zusammensetzung $C_{18}H_{17}O_6K$. Auch das Silbersalz wurde analysirt.

Auf Grund dieser Befunde hat man die Säure als Dibenzyltraubensäure anzusprechen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH_2.\dot{C}(OH).COOH \\ C_6H_5.CH_2.\dot{C}(OH).COOH \end{array} .$$

Da dieselbe Säure bei der gleichen Reductionsmethode aus Phenylbrenztraubensäure nur in sehr geringer Menge entsteht, in grösserer Menge jedoch bei der Reduction derselben Säure mit Zink und Salzsäure, so ist es wahrscheinlich, dass sie bei der Reduction der α-Oxo-γ-hydroxysäure, bei der sie in nicht unbeträchtlicher Menge auftritt, nicht aus vorher gebildeter Phenylbrenztraubensäure entsteht, sondern erst aus einem Reductionsproduct der α-Oxo-γ-hydroxysäure durch Zersetzung gebildet wird.

Aus dieser Untersuchung ergiebt sich mit Sicherheit, dass die Condensation von Benzaldehyd mit Phenylbrenztraubensäure stereochemisch verschieden verläuft, je nachdem man mit Natronhydrat oder Salzsäure condensirt, und es wurde deshalb in gleicher Richtung die durch saure Condensation von Benzaldehyd und Brenztraubensäure entstehende ölige Cinnamoyl-ameisensäure von Claisen und Claparède, welche ihrem ganzen Verhalten nach verschieden ist von der von Erlenmeyer und Stirm untersuchten festen Säure derselben Zusammensetzung etwas genauer untersucht.

Zunächst wurde die ölige Säure analysirt und die Formel von Claisen und Claparède bestätigt gefunden.

Sodann wurden beide Säuren mit Phenylhydrazin in die Phenylhydrazone verwandelt. Während das Hydrazon der festen Säure krystallinisch ist und bei 162° schmilzt, ist das Hydrazon der öligen Säure amorph und schmilzt bei 94°. Beide Hydrazone haben auf Grund der Analyse die gleiche Formel: $C_{16}H_{14}N_2O_2$.

Ferner wurde die ölige Säure reducirt und dabei eine amorphe Phenyl-α-oxyisocrotonsäure erhalten. Die Analyse der Säure, wie ihrer Salze bestätigte die Formel $C_{16}H_{10}O_3$. Auch die amorphe Säure lässt sich durch Kochen mit Salzsäure in Benzoylpropionsäure umlagern.

Hiernach unterliegt es keinem Zweifel, dass auch die Brenztraubensäure sich mit Benzaldehyd zu zwei stereoisomeren Cinnamoylameisensäuren verbindet, je nachdem man sauer oder alkalisch condensirt.

Interessant ist es, dass, wie bereits zusammen mit Stirm festgestellt wurde, auch in diesem Falle die beiden Säuren in einander überführbar sind. Die ölige Säure giebt, in Natronhydrat gelöst, nach längerem Stehen das Natriumsalz der festen Säure, während diese beim Stehen mit starker Salzsäure in die ölige Säure übergeht, also ebenso, wie dies bei den Condensationsproducten von Benzaldehyd und Phenylbrenztraubensäure beobachtet wurde.

Die ausführliche Mittheilung erfolgt an anderer Stelle.

Strassburg i. Els., Chem. Institut von Erlenmeyer und Kreutz.

---

549. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die Darstellung α,β- und β,γ-ungesättigter Lactone.

(Eingegangen am 31. Juli 1905.)

Auf Grund früherer Untersuchungen[1]) hatte ich den Schluss gezogen, dass bei der Umlagerung β,γ-ungesättigter α-Hydroxysäuren in γ-Ketonsäuren als erste Umwandelungsproducte α,β-ungesättigte Lactone entstehen, und konnte neulich in Gemeinschaft mit Hrn. Weygandt[2]) die Richtigkeit dieses Schlusses beweisen, indem es gelang, aus der Phenyl-α-oxyisocrotonsäure mit Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure in der Kälte das labile Δ^1-Phenylcrotonlacton zu erhalten.

Da nun nach Thiele[3]) aus der Benzoylpropionsäure mit demselben Reagens in der Kälte das Δ^2-Phenylcrotonlacton entsteht, so

---

1) Diese Berichte 36, 919 [1903]; ebenda 36, 2523 [1903]. Ann. d. Chem. 333, 160 [1904].

2) Diese Berichte 37, 3124 [1904]. 3) Ann. d. Chem. 303, 219 [1898].

liegt hier ein Weg vor, um beliebig α,β- resp. β,γ-ungesättigte Lactone zu gewinnen. Gleichzeitig lässt sich auf Grund dieser Reactionen sofort ein Schluss auf die Constitution der sich bildenden Lactone ziehen, indem die aus den γ-Ketonsäuren entstehenden Lactone β,γ-, die aus den ungesättigten α-Hydroxysäuren gebildeten Lactone α,β-ungesättigt sein müssen.

Da ich nun in meiner früheren Abhandlung eine Reihe von ungesättigten Lactonen beschrieben habe, ohne mit Bestimmtheit etwas über deren Constitution aussagen zu können, habe ich zusammen mit Hrn. Weygandt die genannten Reactionen benutzt, um diese Lücke auszufüllen.

In Gemeinschaft mit Lattermann hatte ich aus dem α-Oxolacton

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH\text{———}CH.C_6H_4.OCH_3 \\ \qquad\quad CO\ .\ CO\ .\ O \end{array}$$

durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig zwei ungesättigte Lactone erhalten, von welchen das Eine bei 105° schmilzt und labil ist, während das Andere bei 122° schmilzt und stabil ist. Das labile Lacton hatte ich auf Grund bestimmter Ueberlegungen als Δ^2-Lacton angesprochen. Aus beiden Lactonen erhält man durch Aufspaltung dieselbe γ-Ketonsäure vom Schmp. 148°. Die isomere β,γ-ungesättigte α-Hydroxysäure war damals nicht erhalten worden[1]).

Um zu dieser Säure zu gelangen, erhitzten wir das obige α-Oxolacton, in Eisessig gelöst, nur drei Stunden mit Zinkstaub am Rückflusskühler. Die vom Zinkkuchen abgegossene Eisessiglösung enthielt auch diesmal die beiden ungesättigten Lactone, neben einer sehr geringen Menge Säure. Auf Grund der bisherigen Erfahrungen hatte man die ungesättigte Säure im festen Rückstand zu suchen.

Zu ihrer Gewinnung wurde derselbe öfter mit Ammoniak ausgezogen. Die Auszüge gaben bei der Fällung mit Salzsäure die gesuchte Säure, welche aus Chloroform und Ligroïn in feinen Nädelchen vom Schmp. 126° erhalten wird. Die Analyse bestätigte die Formel $C_{17}H_{16}O_4$.

Die Säure ist in ihren Eigenschaften verschieden von der isomeren γ-Ketonsäure. Auf Grund ihrer Bildung besitzt sie die Constitution $CH_3O.C_6H_4.CH:C(C_6H_5).CH(OH).COOH$.

Suspendirt man etwas von dieser Säure in wenig Essigsäureanhydrid und giebt unter Kühlung eine Lösung von 1—2 Tropfen concentrirter Schwefelsäure, in Essigsäureanhydrid gelöst, hinzu, so geht alles unter geringer Erwärmung in Lösung. Giesst man die Lösung

[1]) Die geringe Menge Säure, die l. c. für die ungesättigte Säure gehalten wurde, war offenbar unreine γ-Ketonsäure.

nach einiger Zeit in Wasser, so erhält man nach der Zerstörung des Essigsäureanhydrids einen Niederschlag, der nach der Krystallisation aus verdünntem Alkohol die charakteristischen prismatischen Krystalle des labilen Lactons vom Schmp. 105° ergiebt.

Die γ-Ketonsäure vom Schmp. 148° dagegen giebt bei der gleichen Behandelung das stabile ungesättigte Lacton vom Schmp. 122°, welches in Blättchen krystallisirt.

Dadurch ist die von mir früher geäusserte Ansicht bewiesen, dass hier, wie bei den Phenylcrotonlactonen das labile Lacton α,β-, das stabile β,γ-ungesättigt ist. Das labile Lacton ist in diesem Falle sehr wenig beständig, und man kann häufig beobachten, dass, wenn es zu lange mit der Mutterlauge stehen bleibt, allmählich und mit dem Auge verfolgbar, die prismatischen Krystalle in die blättrigen Krystalle des stabilen Lactons vom Schmp. 124° übergehen.

In zweiter Linie stellten wir uns die von Erlenmeyer jun. und Kehren aus dem Lacton

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH\text{———}CH.C_6H_4.C_3H_7 \\ \qquad\quad \dot{C}O.CO.\dot{O} \end{array}$$

zu erhaltenden Säuren der Constitution $C_3H_7.C_6H_4.CH:C(C_6H_5).CH(OH).COOH$ und $C_3H_7.C_6H_4.CO.CH(C_6H_5).CH_2.COOH$ dar. Bereits früher war beobachtet worden, dass die ungesättigte Säure sowohl beim Kochen mit Salzsäure, als bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure in ein ungesättigtes Lacton übergeht, welches, auf Grund der letzteren Bildungsweise und unter der Voraussetzung, dass es nicht aus vorher gebildetem labilem Lacton entstanden war, das α,β-ungesättigte Lacton vorstellen sollte.

Der Beweis dafür wurde erbracht durch die Umwandelung der γ-Ketonsäure in ein neues isomeres, ungesättigtes Lacton, welches auf Grund seiner Entstehung aus dieser Säure nur β,γ-ungesättigt sein konnte.

Zu dem Zweck wurde die γ-Ketonsäure vom Schmp. 111°, genau wie vorhin beschrieben, mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure in der Kälte behandelt. Der nach dem Zusatz von Wasser abgeschiedene Niederschlag ergab, aus Alkohol krystallisirt, prächtige, derbe Krystalle, welche bei 122° schmolzen und deren Analyse auf die Formel $C_{19}H_{18}O_2$ stimmende Werthe lieferte.

Das so erhaltene β,γ-ungesättigte Lacton ist labil, denn es lässt sich sehr leicht durch verschiedene Reagentien in das stabile, in langen Nadeln krystallisirende Δ^1-Lacton vom Schmp. 124° verwandeln. Beide Lactone gaben bei der Condensation mit Benzaldehyd durch Piperi-

din ein und dasselbe gelb gefärbte, doppelt ungesättigte Lacton vom Schmp. 143°:

$$\begin{array}{l} \quad\quad C_6H_5.C{=\!=\!=}C.C_6H_4.C_3H_7 \\ C_6H_5.CH:C.CO.O \end{array}$$

Wenn auch die Condensation des α,β-ungesättigten Lactons ein wenig langsamer als die des Δ^2-Lactons verläuft, so ergiebt sich doch hieraus, dass die Condensation mit Aldehyden allein nicht hinreicht zur Unterscheidung von α,β- und β,γ-ungesättigten Lactonen.

Endlich wurden noch die beiden, in Gemeinschaft mit Braun erhaltenen Säuren:

$$CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3.CH:C(C_6H_5).CH(OH).COOH \quad \text{und}$$

$$CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3.CO.CH(C_6H_5).CH_2.COOH$$

auf ihre Umwandelung in die ungesättigten Lactone geprüft.

Die obige γ-Ketonsäure wurde durch Aufspaltung des früher beschriebenen, ungesättigten Lactons vom Schmp. 183° erhalten, welches in kleinen Blättchen krystallisirt, während die β,γ-ungesättigte α-Hydroxysäure aus dem bei der Reduction des α-Oxolactons

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH{-\!-\!-}CH.C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2 \\ \quad\quad CO.CO.O \end{array}$$

mit Zinkstaub und Eisessig erhaltenen festen Rückstand in der gewöhnlichen Weise abgeschieden wurde.

Auch in diesem Falle ist das stabile Lacton, welches identisch mit dem früher beschriebenen, bei 183° schmelzenden Lacton ist, α,β-ungesättigt, denn es entsteht aus der ungesättigten Hydroxysäure bei der Behandlung mit dem Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure-Gemisch, während die γ-Ketonsäure bei derselben Behandelung ein neues, ungesättigtes Lacton in grossen, derben Krystallen vom Schmp. 143° ergiebt, welches hiernach β,γ-ungesättigt ist.

Dasselbe ist labil und lässt sich durch Piperidin in alkoholischer Lösung in das stabile Lacton verwandeln.

Beide Lactone lassen sich, wenn auch mit verschiedener Leichtigkeit zu einem identischen, doppelt ungesättigten Lacton von rothgelber Farbe (Schmp. 196°) mit Benzaldehyd condensiren.

Auf Grund dieser Beobachtungsreihe ist also die von mir geäusserte Ansicht, dass bei der Umlagerung der β,γ-ungesättigten α-Hydroxysäuren in γ-Ketonsäuren in erster Phase α,β-ungesättigte Lactone entstehen, bewiesen.

Es könnte sich jetzt nur noch um die Frage handeln, in welcher Weise sie sich bilden. Auf Grund meiner Erfahrungen halte ich un-

bedingt an der von mir geäusserten Anschauung fest, dass die Umlagerung wie folgt unter Wanderung der Hydroxylgruppe von statten geht:

$$C_6H_5.CH:CH.CH(OH).COOH \rightarrow C_6H_5.CH(OH).CH:CH.COOH$$

$$\rightarrow \begin{array}{l} C_6H_5.CH.CH:CH \\ \quad\quad\;\; O \text{———} CO \end{array} .$$

Gegenüber den Ausführungen des Hrn. Houben[1]) möchte ich feststellen, dass derselbe irrthümlicher Weise die Ansicht, dass aus dem von Michael[2]) als Zwischenproduct angenommenen ungesättigten Radicale

$$C_6H_5.\dot{C}:CH.\dot{C}H.COOH$$

ein β,γ-ungesättigtes Lacton entstehen müsse, mir zuschreibt. Diese Ansicht rührt von Michael her.

Die Annahme der Bildung ungesättigter Radicale der obigen Art durch Wasseraustritt aus den β,γ-ungesättigten α-Hydroxysäuren erscheint mir, gleichviel, ob man sich dieselben durch mono- oder dimolekulare Reactionen entstehend denkt, auf Grund unserer heutigen Kenntnisse sehr unwahrscheinlich, und ich nehme deshalb davon Abstand, näher auf diese Frage einzugehen.

Strassburg i. Els. Chemisches Institut von Erlenmeyer und Kreutz.

---

550. Ludwig Knorr und Georg Meyer: Ueber den Amino-äthyläther[3]).

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 2. August 1905.)

Aus dem Methylmorphimethin und ebenso aus den Jodmethylaten des Thebaïns und Codeïnons konnte Knorr[4]) vor kurzem ein leicht flüchtiges, basisches Spaltungsproduct gewinnen, das sich als Dimethylamino-äthyläther zu erkennen gab und leicht, sowohl durch Einwirkung von Dimethylamin auf Jodäther, als auch durch Umsetzung von Chloräthyldimethylamin mit Natriumäthylat synthetisirt werden konnte. Nach dieser letzteren Methode gelang auch die Darstellung der Muttersubstanz jener tertiären Aetherbase, des Amino-

---

[1]) Diese Berichte 37, 3981 [1904].

[2]) Journ. für prakt. Chem. [2] 68, 524 Anm. [1903].

[3]) Ausführlichere Angaben finden sich in Georg Meyer's Dissertation »Ueber den Aminoäthyläther und Methylaminoäthyläther«. Jena 1904.

[4]) Diese Berichte 37, 3494, 3499, 3504 [1904].

äthyläthers[1]). Wir haben diesen einfachsten Repräsentanten der Aetherbasen seither in grösserer Menge dargestellt und durch einige Derivate näher charakterisirt.

Als Augangsmaterial diente der Aminoäthylalkohol, der nach Knorr's Methode[2]) aus Aethylenoxyd und Ammoniak bereitet wurde[3]). Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150—160° wurde die Alkoholbase in das β-Chloräthylamin-Chlorhydrat umgewandelt, das beim Erhitzen mit Natriumäthylatlösung auf 150—160° den Aminoäther lieferte:

$$NH_2.CH_2.CH_2.OH \xrightarrow{HCl} NH_2.CH_2.CH_2.Cl \xrightarrow{NaOC_2H_5} NH_2.CH_2.CH_2.O.C_2H_5.$$

In gleicher Weise konnte aus dem Aethanolmethylamin[4]) der Methylamino-äthyläther gewonnen werden.

In beiden Fällen erfolgt die Bildung der Aetherbasen weniger glatt als bei der Darstellung der tertiären Base, da in nicht unerheblichen Mengen Aethylenimin bezw. Methyläthylenimin und andere Nebenproducte entstehen. Wir waren deshalb bemüht, andere Darstellungsmethoden ausfindig zu machen, und konnten feststellen, dass aus Chloräthylamin resp. Chloräthylmethylamin beim Erhitzen mit Alkohol allein ebenfalls Aetherbasen gebildet werden. Bei Anwendung dieses Verfahrens vermeidet man zwar die Bildung der Nebenproducte, welche bei der ersten Methode durch die Alkaliwirkung des Natriumäthylats erzeugt werden, aber auch bei diesem Verfahren ist die Ausbeute an den Aetherbasen ziemlich unbefriedigend.

Amino-äthyläther, $H_2N.CH_2.CH_2.O.C_2H_5$.

Je 8 g salzsaures β-Chloräthylamin oder die entsprechende Menge bromwasserstoffsaures β-Bromäthylamin wurden mit der Auflösung von 6 g Natrium in 100 ccm absolutem Aethylalkohol im Einschlussrohr 3 Stunden lang auf 150—160° erhitzt. Die Verarbeitung des Rohrinhalts geschah in der früher bereits beschriebenen Weise[5]). Die zuletzt über Baryumoxyd getrocknete Base zeigt folgende physikalische Constanten:

Siedepunkt: 108° bei 758 mm Druck (F. g. i. D.).
Volumgewicht d_4^{20}: 0.8512. Brechungsindex n_D bei 20°: 1.4101.
Molekularrefraction $\mathfrak{M}_{Na}$: ber. 25.69, gef. 25.76.

---

[1]) Diese Berichte 37, 3506 [1904]. [2]) Diese Berichte 30, 910 [1897].

[3]) Wenn es lediglich auf die Gewinnung der primären Base ankommt, so empfiehlt es sich, durch Anwendung eines sehr grossen Ueberschusses von Ammoniak die Bildung von Diäthanolamin und Triäthanolamin möglichst zurückzudrängen.

[4]) Knorr und Matthes, diese Berichte 31, 1069 [1898].

[5]) Knorr, diese Berichte 37, 3506 [1904].

0.2154 g Sbst.: 0.4232 g CO_2, 0.2381 g H_2O. — 0.2279 g Sbst.: 32.1 ccm N (20.5°, 754 mm).

$C_4H_{11}NO$. Ber. C 53.93, H 12.36, N 15.73.
Gef. » 53.58, » 12.28, » 15.95.

Der Aminoäthyläther ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von ausgesprochenem Aminbasengeruch und alkalischer Reaction. Er mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss und kann aus der concentrirten, wässrigen oder sauren Lösung durch Aetzkali ölförmig abgeschieden werden. Die Salze der Base sind in Wasser meist sehr leicht löslich und deshalb zur Charakterisirung wenig geeignet; am besten eignet sich zu diesem Zweck:

Das *Pikrolonat*, $C_4H_{11}NO.C_{10}H_8N_4O_5$, das aus der eingeengten Lösung in Form kurzer, derber Säulen von gelber Farbe auskrystallisirt, die unter Zersetzung und Schwärzung bei 204° schmelzen.

0.1932 g bei 100° getrocknete Sbst.: 33.4 ccm N (19.5°, 753 mm).

$C_4H_{11}NO.C_{10}H_8N_4O_5$. Ber. N 19.72. Gef. N 19.64.

Das *Pikrat des Aminoäthyläthers*, $C_4H_{11}NO.C_6H_3N_3O_7$, krystallisirt aus sehr concentrirter, wässriger Lösung in Form derber, gelber Kryställchen, die unter Sintern bei 122° schmelzen.

0.1702 g lufttrockne Sbst.: 26.0 ccm N (19°, 754 mm).

$C_4H_{11}NO.C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 17.61. Gef. N 17.41.

Das *Hydrochlorat* der Base, $C_4H_{11}NO.HCl$, krystallisirt aus ätherischer Lösung in schimmernden, weissen Blättchen. Das Salz ist so hygroskopisch, dass es, an die Luft gebracht, sofort zerfliesst, weshalb auf eine Analyse verzichtet wurde.

Das *Chloroplatinat*, $(C_4H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$, kommt aus stark concentrirter Lösung in Form haarfeiner, langer Nadeln, die bei 192° unter Zersetzung schmelzen.

0.1375 g bei 100° getrocknete Sbst.: 0.0453 g Pt.

$(C_4H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 33.16. Gef. Pt 32.95.

Harnstoff des Aminoäthyläthers, $H_2N.CO.NH.CH_2.CH_2.O.C_2H_5$.

Der Harnstoff des Aminoäthyläthers ist in Wasser sehr leicht löslich und kommt deshalb beim Vermischen concentrirter Lösungen von Kaliumcyanat und salzsaurem Aminoäthyläther nicht zur Abscheidung. Daher wurde die Lösung eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Der Alkohol hinterliess den Harnstoff als dickflüssiges Oel, das, mit etwas Aether angerieben und in Kältemischung abgekühlt, zu einer farblosen Krystallmasse erstarrte. Die Krystalle sintern bei 53° und sind bei 56° vollständig geschmolzen. Sie lösen sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether.

0.0857 g lufttrockne Sbst.: 16.2 ccm N (23°, 753 mm).

$C_5H_{12}N_2O_2$. Ber. N 21.21. Gef. N 21.06.

Der Phenylharnstoff des Aminoäthyläthers,
$C_6H_5.NH.CO.NH.CH_2.CH_2.O.C_2H_5$,

aus der Base und Phenylisocyanat in ätherischer Lösung bereitet, krystallisirt aus Benzol auf Zusatz von Ligroïn in weissen Nadeln, die bei 68—70° schmelzen. Er ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, schwer löslich in Ligroïn, unlöslich in Wasser.

0.2328 g exsiccatortrockne Sbst.: 0.5403 g CO_2, 0.1641 g H_2O. — 0.1622 g exsiccatortrockne Sbst.: 20.1 ccm N (22°, 749 mm).

$C_{11}H_{16}N_2O_2$. Ber. C 63.46, H 7.69, N 13.46.
Gef. » 63.30, » 7.83, » 13.76.

Der Phenylthioharnstoff des Aminoäthyläthers,
$C_6H_5.NH.CS.NH.CH_2.CH_2.O.C_2H_5$,

eignet sich besser als die beiden vorher beschriebenen Harnstoffe zur Identificirung der Base; er wird wegen der heftigen Einwirkung des Phenylsenföls auf die Base zweckmässig ebenfalls in ätherischer Lösung dargestellt und kommt aus Alkohol in weissen Prismen vom Schmp. 112°; er ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, schwer löslich in Ligroïn, unlöslich in Wasser.

0.2228 g exsiccatortrockne Sbst.: 24.0 ccm N (20.5°, 750 mm). — 0.2640 g exsiccatortrockne Sbst.: 0.2783 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{16}N_2OS$. Ber. N 12.50, S 14.28.
Gef. » 12.15, » 14.45.

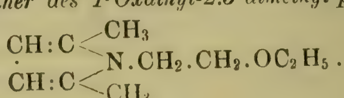
Anhydrid von Aminoäthyläther und Acetylaceton.

Aminoäthyläther reagirt mit Acetylaceton unter starker Erwärmung und Abscheidung von Wasser. Das resultirende Anhydrid zeigte, nachdem es in ätherischer Lösung mit Pottasche getrocknet worden war, den Siedepunkt 254° bei 752 mm Druck (F. g. i. D.) und stellte ein gelbliches Oel von obstartigem Geruch dar, leicht löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Wasser.

0.1917 g Sbst.: 14.5 ccm N (21°, 748 mm).

$C_9H_{17}NO_2$. Ber. N 8.19. Gef. N 8.47.

Aethyläther des 1-Oxäthyl-2.5-dimethyl pyrrols,



Mit Acetonylaceton reagirt der Aminoäthyläther unter Wasserabspaltung und Bildung des entsprechenden Pyrrolderivates, das ein hellgelbes Oel vom Sdp. 225—226° bei 751 mm Druck (F. g. i. D.) darstellt. Die Verbindung zeigt die Fichtenspahnreaction in schöner Weise.

0.1356 g Sbst.: 0.3577 g CO_2, 0.1233 g H_2O. — 0.1716 g Sbst.: 13.2 ccm N (21°, 748 mm)

$C_{10}H_{17}NO$. Ber. C 71.86, H 10.18, N 8.38.
Gef. » 71.96, » 10.10, » 8.62.

Methylamino-äthyläther, $CH_3.NH.CH_2.CH_2.O.C_2H_5$.

Aethanolmethylamin kann durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 160—170° leicht in das *salzsaure Chloräthylmethylamin* verwandelt werden, das bereits von Marckwald[1]) durch Zerlegen des *p*-Toluolsulfo-β-naphtoxäthyl-methylamids erhalten worden ist. Marckwald hat das Chloroplatinat (Schmp. 219°) und Pikrat (Schmp. 105°) des Chloräthylmethylamins beschrieben. Wir haben unser Präparat durch Darstellung dieser Salze mit dem Chloräthylmethylamin Marckwald's identificirt und zur weiteren Charakterisirung das Aurat und das Wismuthjodiddoppelsalz dargestellt. Das *Aurat* krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in gelben Nadeln vom Schmp. 126°.

0.1477 g Sbst.: 0.0668 g Au.

$C_3H_8NCl.HAuCl_4$. Ber. Au 45.47. Gef. Au 45.23

Das *Wismuthjodiddoppelsalz* krystallisirt aus verdünnten Lösungen in purpurfarbenen Säulen von hexagonaler Form und dem Schmp. 208°.

Bromwasserstoffsaures Bromäthyl-methylamin wurde aus Aethanolmethylamin durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.49 während 15 Stunden auf 160° erhalten. Das Salz krystallisirt aus Alkohol und schmilzt unter Sintern bei ca. 80°. Es ist früher bereits von Marckwald[2]) als Syrup erhalten und in Form des Platindoppelsalzes analysirt worden.

0.2047 g Sbst.: 0.3525 g AgBr.

$C_3H_8NBr.HBr$. Ber. Br 73.06. Gef. Br 73.28.

Sowohl das salzsaure Chloräthylmethylamin, als auch das bromwasserstoffsaure Bromäthylmethylamin konnten durch Erhitzen mit alkoholischer Natriumäthylatlösung auf 160° in Methylaminoäthyläther (Sdp. 114—115°) nach der oben beschriebenen Methode umgewandelt werden. Als Nebenproducte wurden Methyl-äthylenimin vom Sdp. 21—25° und Dimethyl-piperazin[3]) vom Sdp. 130—132° erhalten. Da es sehr schwierig ist, das Dimethylpiperazin durch fractionirte Destillation aus dem Methylaminoäthyläther zu entfernen, so

[1]) Diese Berichte 34, 3548 [1901]. [2]) Diese Berichte 34, 3547 [1901].

[3]) Wie Knorr — diese Berichte 37, 3507 [1904] — gezeigt hat, polymerisirt sich Chloräthyldimethylamin zu Dimethylpiperazin-Dichlormethylat; dem entspricht das hier beobachtete Auftreten von Dimethylpiperazin aus Chloräthylmethylamin. Die entgegenstehende Angabe von Marckwald und Frobenius (diese Berichte 34, 3544 [1901]), die von ihnen erhaltene »polymere Base $C_6H_{14}N_2$« »sei nicht identisch mit dem *N*-Dimethylpiperazin«, ist von Knorr bereits widerlegt worden.

empfiehlt es sich, diese Base durch Erhitzen von salzsaurem Chloräthylmethylamin oder bromwasserstoffsaurem Bromäthylmethylamin mit wasserfreiem Alkohol zu bereiten. Man erhitzt zu diesem Zwecke die Salze mit der 4—5-fachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols im Einschlussrohr 4—5 Stunden lang auf 160°. Der eingedampfte Rohrinhalt hinterlässt das salzsaure oder bromwasserstoffsaure Salz des Methylaminoäthyläthers, der durch Natronlauge abgeschieden und über Baryumoxyd getrocknet wird.

Der Methylamino-äthyläther ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von alkalischer Reaction und ausgesprochenem Aminbasengeruch; er mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss.

0.1651 g Sbst.: 0.3533 g CO_2, 0.1830 g H_2O. — 0.1581 g Sbst.: 18.9 ccm N (16°, 748 mm).

$C_5H_{13}NO$. Ber. C 58.25, H 12.62, N 13.59.
Gef. » 58.35, » 12.32, » 13.71.

Siedepunkt: 114—115° (744 mm, F. g. i. D.). Volumgewicht d_4^{20}: 0.8363. Brechungsindex n_D^{20}: 1.4147. Molekularrefraction $\mathfrak{M}_{Na}$: ber. 30.50, gef. 30.82.

Die Salze des Methylaminoäthyläthers zeichnen sich, ebenso wie die des Aminoäthyläthers, durch ihre leichte Löslichkeit aus und können deshalb nur aus stark eingeengten Lösungen krystallisirt erhalten werden.

Das *Chloraurat* der Base, $C_5H_{13}NO.HAuCl_4$, krystallisirt in langen, gelben Nadeln vom Schmp. 127°.

0.1647 g Sbst.: 0.0731 g Au.

$C_5H_{13}NO.HAuCl_4$. Ber. Au 44.46. Gef. Au 44.39.

Das *Chloroplatinat*, $(C_5H_{13}NO)_2H_2PtCl_6$, krystallisirt ebenfalls in Nadeln, die unter Zersetzung bei 208° schmelzen.

0.1638 g Sbst.: 0.0529 g Pt.

$(C_5H_{13}NO)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 32.39. Gef. Pt 32.30.

Das *Pikrat*, $C_5H_{13}NO.C_6H_3N_3O_7$, kommt aus der concentrirten, wässrigen Lösung in Prismen, die häufig in halbkugelförmigen Gebilden concentrisch gruppirt auftreten und bei 119° schmelzen.

0.1764 g Sbst.: 25.2 ccm N (13°, 765 mm).

$C_5H_{13}NO.C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 16.87. Gef. N 17.00.

Das *Pikrolonat des Methylaminoäthyläthers*, $C_5H_{13}NO.C_{10}H_8N_4O_5$, krystallisirt in strahlenförmig angeordneten, gelben Nädelchen, die sich bei ca. 109° schwärzen und bei 111° schmelzen. Das Salz ist schwerer löslich als die drei anderen Salze und dürfte sich deshalb zur Identificirung der Base am besten eignen.

0.2144 g Sbst.: 34.8 ccm N (14.5°, 759 mm).

$C_5H_{13}NO.C_{10}H_8N_4O_5$. Ber. N 19.07. Gef. N 19.02.

Zur weiteren Charakterisirung der Base wurde durch Einwirkung von Phenylsenföl der

Phenylharnstoff des Methylamino-äthyläthers,
$C_6H_5.NH.CS.N(CH_3).CH_2.CH_2.O.C_2H_5$,

dargestellt. Wir erhielten die Verbindung nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in schwach hellbraun gefärbten Krystallen, welche unscharf bei 78—80° schmelzen.

0.2066 g Sbst.: 21.0 ccm N (13.5°, 763 mm).

$C_{12}H_{18}N_2OS$. Ber. N 11.77. Gef. N 12.05.

Wie oben angeführt wurde, gewannen wir bei der Darstellung des Methylaminoäthyläthers durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Chloräthylmethylamin Methyläthylenimin und Dimethylpiperazin als Nebenproducte. Da diese Basen bei der Einwirkung von Natronlauge auf Chlorätbylmethylamin[1]) entstehen, so ist ihr Auftreten bei der Darstellung des Methylaminoäthyläthers leicht verständlich. Das niedrig siedende *Methyl-äthylenimin* kann durch fractionirte Destillation leicht von der Aetherbase getrennt werden. Es wurde durch den Siedepunkt und ausserdem durch den Schmelzpunkt des Chloraurats mit der früher von Marckwald[2]) beschriebenen Base identificirt. Da Marckwald wegen des niedrigen Siedepunkts auf eine Analyse der Base verzichtet hat, so sei die von uns ausgeführte Analyse zur Ergänzung hier angeführt.

0.1319 g Sbst.: 0.3045 g CO_2, 0.1465 g H_2O. — 0.1622 g Sbst.: 32.8 ccm N (5°, 752 mm).

C_3H_7N. Ber. C 63.16, H 12.28, N 24.56.
Gef. » 62.97, » 12.34, » 24.47.

Schwieriger gelingt die Abscheidung des zweiten Nebenproductes, des *Dimethyl-piperazins*, vom Methylaminoäthyläther. Selbst sorgfältig ausfractionirte Präparate der Aetherbase lassen die Anwesenheit von Spuren des Dimethylpiperazins dadurch erkennen, dass sich auf Zusatz von Goldchlorwasserstoffsäure die charakteristischen, schwer löslichen, rautenförmigen, schimmernden Blättchen (Zersetzungspunkt 214—215°) des *Dimethylpiperazin-Chloraurats* abscheiden.

0.1591 g Sbst.: 0.0789 g Au.

$C_6H_{14}N_2.HAuCl_4$. Ber. Au 49.62. Gef. Au 49.59.

Da eine vollständige Trennung des Methylaminoäthers und des Dimethylpiperazins grosse Schwierigkeiten darbietet, so ist zur Darstellung des Methylaminoäthyläthers die zweite, oben beschriebene Methode, Erhitzen des salzsauren Chloräthylamins mit Alkohol, vorzuziehen.

---

[1]) Man vergleiche die Anmerkung 3 auf S. 3133.

[2]) Diese Berichte **34**, 3552 [1901].

Zum Schlusse fügen wir noch eine Tabelle bei, welche die physikalischen Constanten der drei Aminoalkohole und ihrer Aether in übersichtlicher Weise angiebt.

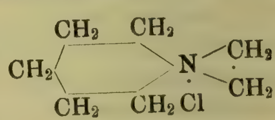
	Siedepunkt (F. g. i. D.)	Volumgewicht d^{20}_{4}	Brechungsindex n_D bei 20°
Amino-äthylalkohol	171° (757 mm)	1.022	1.4539
Methylamino- » »	159° (747 »)	0.9370	1.4385
Dimethylamino- »	135° (758 »)	0.8866	1.4300
Amino-äthyläther	108° (758 »)	0.8512	1.4101
Methylamino- » »	114—15° (744 »)	0.8363	1.4147
Dimethylamino- »	120—21° (750 »)	0.806	1.406

551. L. Knorr, H. Hörlein und P. Roth: Ueber Piperazinderivate aus Chloräthyl-methylamin und Chloräthyl-piperidin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

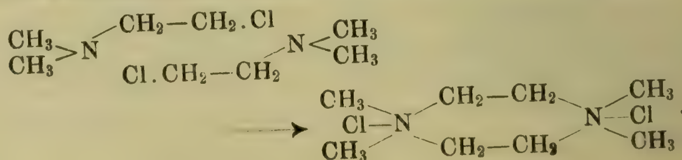
(Eingegangen am 14. August 1905.)

Marckwald und Frobenius[1]) erhielten bei der Behandlung von Chloräthylmethylamin mit Natronlauge neben dem Methyläthylenimin eine »polymere Base« der Formel $C_6H_{14}N_2$, von der sie ausdrücklich angeben, »sie sei nicht identisch mit dem *N-Dimethylpiperazin*«. In der gleichen Abhandlung beschreiben sie ein Umlagerungsproduct des Chloräthylpiperidins[2]), das sie als

Aethylenpiperidiniumchlorid, 

ansprechen.

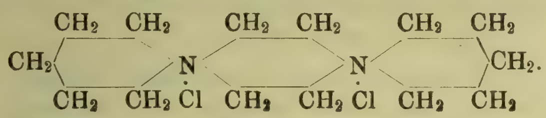
Knorr[3]) machte vor Jahresfrist die Beobachtung, dass das Chloräthyldimethylamin in freiem Zustande nicht beständig ist, sondern rasch zum Dimethylpiperazindichlormethylat polymerisirt wird.



[1]) Diese Berichte 34, 3551 [1901]. [2]) Diese Berichte 34, 3557 [1901].

[3]) Diese Berichte 37, 3507 [1904].

Auf Grund dieser Thatsache sprach er die Ueberzeugung aus, dass die »polymere Base $C_6H_{14}N_2$« von Marckwald und Frobenius mit Dimethylpiperazin identisch sei, und weiterhin, dass das Umlagerungsproduct des Chloräthylpiperidins nicht Aethylenpiperidiniumchlorid, sondern ebenfalls ein quaternäres Piperazinderivat sei:



Da Hr. Marckwald brieflich Bedenken gegen diese Ansicht geltend machte, so haben wir mit seinem Einverständnisse die Frage experimentell geprüft. Dabei haben sich Knorr's Annahmen als richtig erwiesen, und es sind demnach die entgegenstehenden Angaben von Marckwald und Frobenius aus der Literatur zu streichen.

N-Dimethyl-piperazin aus Chloräthyl-methylamin.

Aus salzsaurem Chloräthylmethylamin, dargestellt durch Erhitzen von Methylaminoäthanol mit Salzsäure[1]), wurde nach der Angabe von Marckwald und Frobenius Methyläthylenimin und die »polymere Base $C_6H_{14}N_2$« bereitet. Letztere Base wurde durch das schwer lösliche Pikrat hindurch gereinigt und zeigte dann den Sdp. 131—132° des Dimethylpiperazins (128—130° nach Marckwald und Frobenius). Die Base wurde mit synthetischem Dimethylpiperazin verglichen, das nach dem im D. R.-P. 80520 von Eschweiler beschriebenen Verfahren durch Methyliren des Piperazins mit Formaldehyd dargestellt worden war. Das so gewonnene Präparat zeigte übereinstimmend mit dem früher[2]) durch Methylirung des Piperazins mit methylschwefelsaurem Kalium nach Ladenburg dargestellten Dimethylpiperazin den Sdp. 131—132° bei 750 mm Druck (F. g. i. D.). Zur weiteren Bestätigung der Identität aller dieser Präparate wurden einige Salze verglichen und in ihren Eigenschaften übereinstimmend gefunden.

Das Pikrat des Dimethyl-piperazins ist in Wasser nahezu unlöslich und zeigt den Zersetzungspunkt ca. 280°. Das ebenfalls schwer lösliche Aurat fällt in glänzenden Blättchen aus, welche sich bei ca. 220° zersetzen. Das Platinsalz krystallisirt aus Wasser in Nadeln vom Zersetzungspunkt ca. 270°. Die auffällig abweichende Schmelzpunktsangabe 163° von Marckwald und Frobenius[3]), die

---

[1]) Man vergl. die Mittheilung von L. Knorr und G. Meyer: »Ueber den Aminoäthyläther« im gleichen Heft (S. 3129).

[2]) Diese Berichte 37, 3517 [1904]. [3]) Diese Berichte 34, 3552 [1901].

sich auch in der Dissertation von Frobenius findet, dürfte, wie dies früher schon von Knorr[1]) vermuthet worden ist, durch einen Druckfehler entstellt sein.

Umwandlung des Chloräthyl-piperidins in ein quaternäres Piperazinderivat.

Salzsaures Chloräthylpiperidin wurde durch Erhitzen von Oxäthylpiperidin[2]) mit concentrirter Salzsäure auf 170° dargestellt. Es zeigte, aus Aceton umkrystallisirt, den von Marckwald und Frobenius[3]) angegebenen Schmp. 208°.

0.1640 g Sbst.: 0.2546 g AgCl.

$C_7H_{14}NCl.HCl$. Ber. Cl 38.59. Gef. Cl 38.39.

Die aus dem Salz durch Natronlauge abgeschiedene Base wurde mit Aether gesammelt und nach der Vorschrift von Marckwald und Frobenius durch Kochen in alkoholischer Lösung in die quaternäre Verbindung umgelagert. Es begann sofort die Abscheidung von rhombischen Krystallen des quaternären Salzes. Die Umwandlung ist nicht quantitativ. Man erhält 50 pCt. des Gewichts vom salzsauren Chloräthylpiperidin an quaternärem Salz.

Ueber ein bei der Reaction auftretendes Nebenproduct wird in der folgenden Mittheilung berichtet werden.

Zur Charakterisirung des quaternären Salzes wurde das sehr charakteristische Pikrat dargestellt. Es scheidet sich beim Versetzen der kochenden, wässrigen Lösung des quaternären Chlorids mit Pikrinsäurelösung in glänzenden, rhombisch dichroïtischen Blättchen aus, die sich gegen 300° unter Verkohlung zersetzen.

0.1395 g Sbst.: 20.4 ccm N (24°, 744 mm).

$C_{26}H_{32}N_8O_{14}$. Ber. N 16.47. Gef. N 16.50.

Durch den Hofmann'schen Abbau konnten wir mit Sicherheit feststellen, dass das quaternäre Umlagerungsproduct des Chloräthylpiperidins nicht Aethylenpiperidyliumchlorid, sondern ein Piperazinderivat, nämlich Diäthendipiperidyliumchlorid[4]) ist. Die Verbindung zerfiel beim Kochen mit starker Kalilauge in Acetylen, Aethylendipiperidin (Dipiperidoäthan) und Oxäthylpiperidin. Der Zerfall dieser Ver-

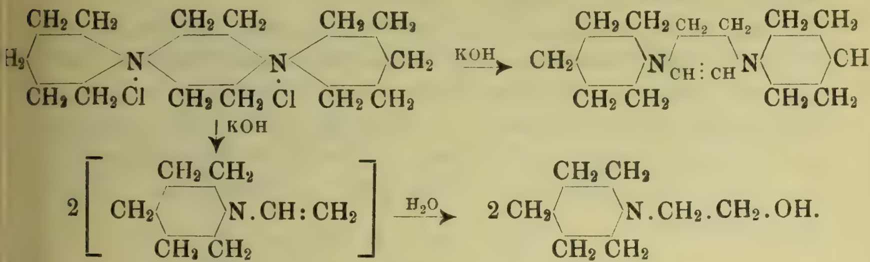
---

[1]) Diese Berichte 37, 3518 [1904]. [2]) Diese Berichte 14, 1877 [1881].

[3]) Diese Berichte 34, 3557 [1901].

[4]) Das analoge, quaternäre Bromid ist vor längerer Zeit von Brühl durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Piperidin erhalten und unter dem Namen »Diäthendipiperidylammoniumbromid« beschrieben worden. Vergl. diese Berichte 4, 738 [1871].

bindung ist also vollkommen analog der von Knorr[1]) durchgeführten Spaltung des Dimethylpiperazindichlormethylates.



3.0 g des quaternären Salzes wurden mit 25 ccm 50-proc. Kalilauge destillirt. Es trat lebhafte Gasentwickelung ein. Das entweichende Gas zeigte alle Eigenschaften des Acetylens und wurde in Form des explosiven Silbersalzes identificirt. Das Destillat erforderte zur Neutralisation nahezu die theoretisch berechnete Menge Normal-Salzsäure. Unter Benutzung der von Knorr[2]) zur Trennung des Tetramethyläthylendiamins und Oxäthyldimethylamins ausgearbeiteten Methode konnten aus dem Destillat Aethylendipiperidin und Oxäthylpiperidin in etwa gleichen Theilen isolirt werden. Das Aethylendipiperidin wurde in Form des schwer löslichen Pikrates ausgefällt. Dieses Salz löst sich erst in ca. 250 Theilen kochenden Wassers und in ca. 2500 Theilen Wasser von 15°. Es krystallisirt aus der heissen, wässrigen Lösung in centimeterlangen, rhombischen Nadeln, die sich unter Gasentwickelung und Schwärzung gegen 225° zersetzen. Aus den Mutterlaugen dieses Pikrates wurde das Oxäthyl-piperidin nochmals durch Kochen mit überschüssiger Natronlauge übergetrieben und schliesslich als Aurat identificirt. Es krystallisirte in glänzenden, monoklinen Blättchen vom Schmp. 129—130° [3]).

0.1642 g Sbst.: 0.0693 g Au.

$C_7H_{15}NO.HAuCl_4$. Ber. Au 42.19. Gef. Au 42.20.

Analyse des Aethylendipiperidinpikrates:

0.2246 g Sbst.: 0.3607 g CO_2, 0.0954 g H_2O. — 0.1720 g Sbst.: 24.8 ccm N (14°, 753 mm).

$C_{12}H_{24}N_2.2(C_6H_3N_3O_7)$. Ber. C 44.02, H 4.63, N 17.12.
Gef. » 43.80, » 4.72, » 16.99.

Die aus dem Pikrat durch Natronlauge in Freiheit gesetzte Base siedet bei 263° und 745 mm Druck (F. g. i. D.). Sie löst sich leicht

[1]) Diese Berichte 37, 3507 [1904].
[2]) Diese Berichte 37, 3496 [1904].
[3]) Man vergl. Ladenburg, diese Berichte 14, 1877 [1881].

in Alkohol und Aether, erfordert dagegen ca. die 20-fache Menge Wasser von 15° zur Lösung.

Das Aethylendipiperidin ist vor längerer Zeit bereits von Brühl[1]) durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Piperidin erhalten und unter dem Namen Aethendipiperidyldiamin beschrieben worden. Da eine Analyse der Base von Brühl nicht angegeben worden ist, so mögen die folgenden Analysenwerthe hier Platz finden.

0.1467 g Sbst.: 0.3954 g CO_2, 0.1605 g H_2O. — 0.1360 g Sbst.: 16.4 ccm N (14°, 744 mm).

$C_{12}H_{24}N_2$. Ber. C 73.47, H 12.25, N 14.29.
Gef. » 73.51, » 12.24, » 14.04.

Das Aurat der Base, prismatische Krystalle, die sich unter Gasentwickelung bei ca. 207° zersetzen, und das Platinat, glänzende, monokline Blättchen, die sich bei ca. 255° stürmisch zersetzen, sind von Brühl bereits flüchtig erwähnt worden.

Analyse des Platinats: 0.1427 g Sbst.: 0.0457 g Pt.

$C_{12}H_{24}N_2.H_2PtCl_6$. Ber. Pt 32.20. Gef. Pt 32.02.

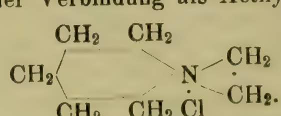
Brühl hat durch Anlagerung von 1 Mol. Aethylenbromid an 1 Mol. Aethylendipiperidin ein quaternäres Salz erhalten, das er als Diäthendipiperidyldiammoniumbromid beschreibt. Wir haben den Versuch mit unserem aus Chloräthylpiperidin erhaltenen Aethylendipiperidin wiederholt, das erhaltene quaternäre Bromid in das Chlorid verwandelt,

0.1840 g Sbst.: 0.1787 g AgCl.

$C_{14}H_{28}N_2Cl_2$. Ber. Cl 24.04. Gef. Cl 24.00,

und dieses mit dem aus Chloräthylpiperidin erhaltenen quaternären Chlorid identisch gefunden, ein weiterer Beweis dafür, dass dieses quaternäre Salz als Piperazinderivat aufgefasst werden muss. Zur Identificirung beider Verbindungen eignete sich besonders das oben beschriebene, sehr charakteristische Pikrat.

Nachdem das Umlagerungsproduct des Chloräthylpiperidins somit sowohl durch Abbau, wie durch Synthese als Piperazinderivat erkannt worden war, musste die Angabe von Marckwald und Frobenius[2]), dass jenes Salz beim Erhitzen mit Salzsäure im Wasserbade salzsaures Chloräthylpiperidin zurückbilde, besonders auffällig erscheinen. Auf diese Beobachtung stützten Marckwald und Frobenius hauptsächlich ihre Auffassung der Verbindung als Aethylenpiperidiniumchlorid:



[1]) J. W. Brühl aus Warschau: »Ueber einige Derivate des Piperidins«, diese Berichte 4, 738 [1871].

[2]) Diese Berichte 34, 3558 [1901].

Die Nachprüfung des Versuches ergab, dass die Angabe von Marckwald und Frobenius irrtümlich ist. Das Diäthendipiperidiniumchlorid blieb bei zweistündigem Erhitzen mit der 20-fachen Menge concentrirter Salzsäure auf 100° unverändert. Wir erhielten in quantitativer Ausbeute das oben beschriebene charakteristische Pikrat, das sich gegen 300° unter Verkohlung zersetzt. Das Pikrat des Chloräthylpiperidins, welches bei 115—116° schmilzt, konnte nicht aufgefunden werden[1]).

---

552. L. Knorr, H. Hörlein und P. Roth: Ueber den Piperido-äthyläther.

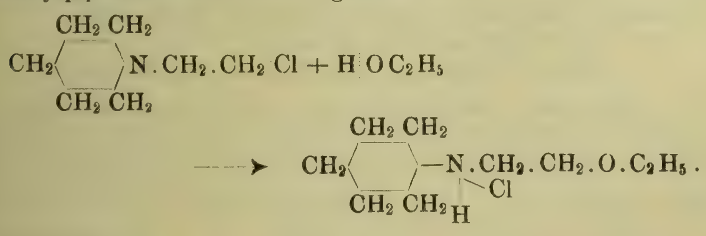
[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 14. August 1905.)

In der vorhergehenden Mittheilung wurde bereits erwähnt, dass beim Kochen des Chloräthylpiperidins mit Alkohol neben dem als Hauptproduct gebildeten quaternären Piperazinderivat ein Nebenproduct auftritt. Diese Substanz hinterbleibt beim Verdunsten der neutral reagirenden, alkoholischen Mutterlauge in Form eines nicht krystallisirenden Syrups. Aus salzsaurem Chloräthylpiperidin werden etwa 17 pCt. dieser Verbindnng erhalten.

Dieses Nebenproduct ist bereits von Marckwald und Frobenius[2]) beobachtet worden. Sie schreiben: »Es gelang nicht, diese Substanz in eine zur Analyse geeignete Form überzuführen« und haben sie deshalb nicht weiter untersucht.

Wir konnten feststellen, dass das Nebenproduct das Hydrochlorat des Piperido-äthers darstellt, also durch Umsetzung des Chloräthylpiperidins mit Alkohol gebildet wird:



---

[1]) Wie mir Hr. Prof. Marckwald brieflich mittheilte, hat er sich ebenfalls davon überzeugen können, dass die frühere Angabe, das Aethylenpiperidiniumchlorid werde durch Salzsäure unter Bildung von Chloräthylpiperidin aufgespalten (diese Berichte 34, 3558 [1901]) irrthümlich ist. Knorr.

[2]) Diese Berichte 34, 3558 [1901].

Auf Zusatz von Natronlauge schied das syrupöse Salz den Piperidoäther als Oel ab. Die Base wurde mit Aether gesammelt und destillirte nach dem Trocknen mit Aetzkali constant bei 196° und 760 mm Druck (F. g. i. D.).

Die Verbindung wurde in Form des Aurats vom Schmp. 85° analysirt.

0.2480 g Sbst.: 0.0990 g Au. — 0.1965 g Sbst.: 0.0785 g Au.

$C_9H_{19}NO.HAuCl_4$. Ber. Au 39.68. Gef. Au 39.90, 39.95.

In viel besserer Ausbeute (75 pCt. der Theorie) konnten wir den Piperidoäthyläther nach dem von Knorr zur Darstellung der Aminoäther wiederholt benutzten Verfahren gewinnen:

5.5 g salzsaures Chloräthylpiperidin wurden mit Natriumalkoholatlösung (1.4 g Natrium in 50 ccm absolutem Alkohol) im Rohr erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit Salzsäure eingedampft, aus dem Rückstand die Base mit Natronlauge abgeschieden und mit Aether gesammelt. Sdp. 196—197° bei 761 mm Druck (F. g. i. D.).

0.1106 g Sbst.: 0.2775 g CO_2, 0.1195 g H_2O. — 0.1272 g Sbst.: 9.6 ccm N (5°, 752 mm).

$C_9H_{19}NO$. Ber. C 68.70, H 12.09, N 8.91.
Gef. » 68.43, » 12.09, » 9.06.

Das oben schon erwähnte Aurat fällt zunächst als Oel aus, erstarrt jedoch rasch zu einem Krystallkuchen vom Schmp. ca. 85°.

0.1706 g Sbst.: 0.0672 g Au.

$C_9H_{19}NO.HAuCl_4$. Ber. Au 39.66. Gef. Au 39.39.

Das Platinat des Piperidoäthers ist in Wasser sehr leicht löslich. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in flachen, verästelten, monoklinen Säulen vom Schmp. 116—117°.

0.1368 g Sbst.: 0.0367 g Pt.

$(C_9H_{19}NO)_2.H_2PtCl_6$. Ber. Pt 26.91. Gef. Pt 26.82.

Das Pikrat fällt als Oel aus und ist deshalb wenig charakteristisch. Dagegen krystallisirt das Pikrolonat sehr gut aus absolutem Alkohol in charakteristischen, fächerförmig gruppirten Blättchen. Schmp. 169°.

0.2194 g Sbst.: 30.4 ccm N (5°, 745 mm).

$C_9H_{19}NO.C_{10}H_8N_4O_5$. Ber. N 16 62. Gef. N 16.58.

Die Entstehung des Piperidoäthers beim Kochen des Chloräthylpiperidins mit Alkohol ist insofern bemerkenswerth, als sie die ungemein grosse Beweglichkeit der Halogenatome in den β-halogensubstituirten Basen erkennen lässt. Auch in anderen Fällen konnte diese leichte Ersetzbarkeit von Chlor durch OC_2H_5 bei β-halogensubstituirten Basen constatirt werden. Man vergleiche z. B. die Mittheilung von L. Knorr und G. Meyer »Ueber den Aminoäther« im gleichen Heft (S. 3129) dieser Berichte.

553. Ludwig Knorr: Ueber synthetische Basen aus Methylmorphol und Thebaol und ihr Verhalten gegen die das Methylmorphimethin spaltenden Reagentien.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 14. August 1905.)

Die Versuche, welche ich im Nachfolgenden beschreiben werde, sind in der Absicht unternommen worden, die wichtige Frage zu entscheiden, ob der Complex

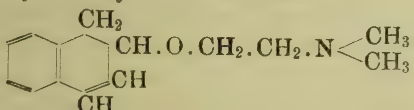
$$-C_2H_4.N\!<\!\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$$

im Methylmorphimethin direct oder durch Vermittelung von Sauerstoff am Phenanthrenkern haftet.

Der seinerzeit von mir geführte Nachweis, dass dieser Complex bei der Zerlegung des Methylmorphimethins mit Essigsäureanhydrid als Oxäthyldimethylamin[1]) abgespalten wird, liess sich damals nur durch die Annahme deuten, dass der indifferente Sauerstoff des Methylmorphimethins die Bindung vermittelt, und führte dementsprechend zu der Hypothese, dass im Morphin ein Oxazinring anzunehmen sei.

$$\begin{smallmatrix}HO\\HO\end{smallmatrix}\!>\!C_{14}H_{10}\!<\!\begin{smallmatrix}O\text{———}CH_2\\N(CH_3).CH_2\end{smallmatrix}.$$

Diese vor 16 Jahren aufgestellte Hypothese, der sich auch Freund auf Grund seiner bei der Bearbeitung des Thebaïns gemachten Erfahrungen anschloss, verlor mit dem Anwachsen des experimentellen Materials mehr und mehr an Boden. Zunächst ergab der Hofmann-sche Abbau[2]) des synthetisch gewonnenen *Naphtalanmorpholins*[3]) trotz der vollkommenen Analogie in den Spaltungsproducten doch so charakteristische Unterschiede in der Beständigkeit des Dihydro-β-naphtoläthers vom Oxäthyldimethylamin einerseits



und α-Methylmorphimethiu andererseits, dass ich gezwungen war, die zunächst wahrscheinlichste Annahme fallen zu lassen, nach welcher der Rest des Oxäthylmethylamins

$$CH_3.\dot{N}.CH_2.CH_2.\dot{O}$$

dem tetrahydrirten Phenanthrenkern des Morphins in Orthostellung, analog wie beim Naphtalanmorpholin, eingefügt angenommen wurde.

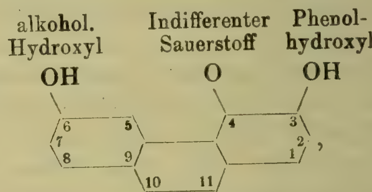
---

[1]) Diese Berichte **22**, 1113, [1889]. [2]) Diese Berichte **32**, 742 [1899].
[3]) Ann. d. Chem. **307**, 172.

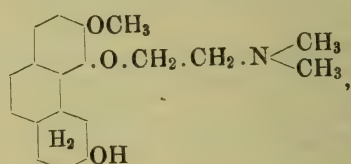
Es musste infolgedessen zunächst an die Angliederung dieses Restes in Peri- oder Meso-Stellung[1]) gedacht werden.



Nachdem dann die Bearbeitung des Codeïnons[2]) die nahe Beziehung des Morphins zum Thebaïn erschlossen hatte, ergab sich die Stellung der drei Morphinsauerstoffatome, entsprechend dem Schema:



und demzufolge vom Gesichtspunkte der Oxazinhypothese aus für das Methylmorphimethin die hypothetische Formel



mit der, wie bereits ausdrücklich betont wurde, einige Thatsachen, wie z. B. die Existenz der vier isomeren Methylmorphimethine, nicht in Uebereinstimmung gebracht werden können.

Als es dann endlich vor Jahresfrist gelungen war, den Complex .C.C.N durch Erhitzen des Methylmorphimethins mit Natriumäthylat, sowie auch durch Erhitzen des Thebaïn- und Codeïnon-Jodmethylates mit Alkohol in Form des Dimethylamino-äthyläthers

$$\frac{CH_3}{CH_3}{>}N.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_3$$

aus den Morphinalkaloïden herauszuschälen, verlor die Oxazinhypothese ihre wichtigste Stütze; denn es wurde durch diese neuen Spaltungsreactionen wahrscheinlich, dass die Alkoholbasen garnicht

[1]) Bezüglich der Bezeichnung »Meso« vergleiche man diese Berichte 36, 3078, zweite Anmerkung [1903].

[2]) Knorr, diese Berichte 36, 3074 [1903].

als primäre Spaltungsproducte angesehen werden dürfen, sondern dass sie erst secundär durch Anlagerung von Essigsäure an primär entstehende Vinylbasen in Form ihrer Essigester hervorgehen[1]).

Um diese Frage der endgültigen Entscheidung näherzuführen, war ich bemüht, weiteres experimentelles Material herbeizuschaffen, und es bot sich mir in der Methode, die ich zur Darstellung des Aminoäther benutzt habe[2]), ein willkommenes Hülfsmittel, um die Spaltungsstücke, welche aus dem Methylmorphimethin und Thebaïn bei der Essigsäureanhydridspaltung hervorgehen, durch ätherartige Verknüpfung wieder zu vereinigen. In der That gestattet diese Darstellungsmethode der Aminoäther die Gewinnung beliebiger Phenoläther der Hydramine, und ich konnte durch Einwirkung der Natriumsalze des Thebaols und Methylmorphols auf Chloräthyldimethylamin ohne Schwierigkeit die entsprechenden Phenanthroläther (Formel I und II auf S. 3146) gewinnen.

[1]) Leider konnte ich den directen Beweis für diese Annahme bisher deshalb noch nicht erbringen, weil es mir trotz vieler Bemühungen noch nicht geglückt ist, das Vinyldimethylamin darzustellen und auf seine Additionsfähigkeit zu prüfen. Doch kann ein indirecter Beweis für die Neigung dieser ungesättigten Base zur Wasseraufnahme

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>N.CH:CH_2 \xrightarrow{+H_2O} \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>N.CH_2.CH_2.OH$$

darin erblickt werden, dass einerseits bei der Aufspaltung des *N*-Dimethyl-*bis*-trimethylen-diimin-dichlormethylates (I) durch Alkali, wie ich inzwischen mit Hrn. Roth feststellen konnte, Allyl-dimethylamin (II) unter den Spaltungsproducten erscheint:

I. II.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>\underset{Cl}{N}<\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}>\overset{Cl}{N}<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \xrightarrow{-2HCl} 2\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>N.CH_2.CH:CH_2,$$

während bei der analogen Zerlegung des *N*-Dimethyl-piperazin-dichlormethylates an Stelle des erwarteten, offenbar primär gebildeten Vinyldimethylamins Oxäthyldimethylamin erhalten wurde (diese Berichte **37**, 3507 [1904]:

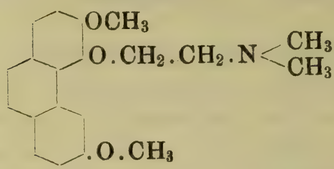
$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>\underset{Cl}{N}<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>\overset{Cl}{N}<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

$$\xrightarrow{-2HCl} 2\left[\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>N.CH:CH_2\right] \xrightarrow{+2H_2O} 2\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>N.CH_2.CH_2.OH.$$

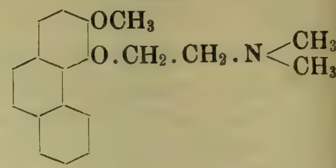
[2]) Diese Berichte **37**, 3504, 3506 [1904]. Man vergleiche auch die Mittheilung von L. Knorr und G. Meyer, »Ueber den Aminoäther« im gleichen Heft (S. 3129) der Berichte.

Der Vergleich dieser synthetischen Alkaloïde, namentlich des basischen Morpholäthers (Formel II) mit dem Methylmorphimethin, für

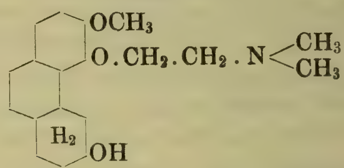
Formel I.



Formel II.



Formel III.



welches, wie oben ausgeführt wurde, auf Grundlage der Oxazinhypothese nur die Formel III übrig bleibt, musste die Entscheidung bringen, ob diese Formel und damit die Oxazinhypothese selbst aufrecht erhalten werden kann oder nicht.

Zunächst lässt sich mit Sicherheit erwarten, dass ein dihydrirtes Phenanthrenderivat der Formel III unter Abspaltung von Wasser leicht in das rein aromatische System (Formel II) überzuführen sein muss. Diese Verwandlung konnte jedoch trotz mannigfaltigster Versuche, dem Methylmorphimethin Wasser zu entziehen, nicht realisirt werden.

Ferner zeigen die synthetischen Basen einerseits, das Methylmorphimethin andererseits im Grad der Festigkeit, mit der der Complex $.CH_2.CH_2.N{<}^{CH_3}_{CH_3}$ an dem stickstofffreien Theile haftet, ganz erhebliche Unterschiede. Ich habe die synthetischen Basen (I und II) der Einwirkung jener Reagentien unterworfen, durch welche früher die Zerlegung des Methylmorphimethins bewirkt worden ist. Es zeigte sich, dass die Spaltungen mit Salzsäuregas und mit Essigsäureanhydrid in analoger Weise, wenn auch nicht mit gleicher Leichtigkeit, verlaufen wie beim Methylmorphimethin. Dagegen erwiesen sich die Phenanthroläther gegen Natriumäthylatlösung bei 150° vollkommen beständig, während das Methylmorphimethin, wie ich vor Jahresfrist gezeigt habe, durch Natriumäthylatlösung unter Bildung von Dimethylaminoäthyläther zerlegt wird. Dieser charakteristische Unterschied im Verhalten der synthetischen Basen, verglichen mit Methylmorphimethin, liefert den zweiten gewichtigen Beweis dafür, dass die Bindung des Complexes $.C_2H_4.N{<}^{CH_3}_{CH_3}$ im Methylmorphimethin nicht die gleiche sein kann wie bei den

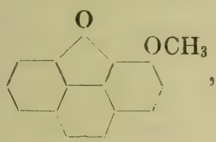
Phenanthroläthern des Oxäthyl-dimethylamins, also nicht durch einen Aethersauerstoff vermittelt sein kann.

In voller Uebereinstimmung mit diesem Ergebniss steht eine vor ganz kurzer Zeit von Pschorr und mir gemeinschaftlich gemachte, für diese Frage sehr wichtige Beobachtung, nach welcher das »Thebaïnon«, von dem in den drei nachfolgenden Mittheilungen die Rede sein wird, in gleicher Weise wie Methylmorphimethin durch Essigsäureanhydrid unter Abspaltung von Oxäthyldimethylamin zerlegt wird, obschon diese Verbindung keinen indifferenten Sauerstoff mehr enthält.

Die Annahme eines Oxazinringes im Morphin und Thebaïn hat sich somit als unhaltbar erwiesen.

Sie hat trotzdem als Arbeitshypothese gute Dienste geleistet, indem ihre experimentelle Prüfung die Kenntniss des Morpholins[1]), des Aminoalkohols und Aminoäthers, sowie zahlreicher Abkömmlinge dieser interessanten Muttersubstanzen erschlossen hat.

Wenn somit der indifferente Sauerstoff in den Morphiumalkaloiden[2]) nicht in dem N-haltigen Seitenring steht, so bleibt kein Zweifel übrig, dass er, wie in dem von Vongerichten entdeckten Methylmorphenol,



dem Spaltungsproduct des β-Methylmorphimethins, als Glied eines Furanringes, eine Mesobrücke zwischen den Stellen 4 und 5 des Phenanthrenkernes bildend, angenommen werden muss.

Der Complex $-C_2H_4.N.CH_3$ muss dem entsprechend im Methylmorphimethin und den Morphiumalkaloiden ebenso mit Kohlenstoffbindung am Phenanthrenkern haften, wie das von Pschorr und seinen Mitarbeitern bereits für das Apomorphin und Thebenin in ausgezeichneten Arbeiten experimentell mit Sicherheit festgestellt worden ist.

---

[1]) Trotzdem eine directe Beziehung der synthetisch dargestellten »Morpholinbasen« mit dem Morphin demnach nicht besteht und der Name »Morpholin« somit seine eigentliche Bedeutung verloren hat, glaube ich doch, dass es zweckmässig ist, diesen einmal eingebürgerten Trivialnamen beizubehalten und ihn nicht durch einen unbequemen, schleppenden Namen, wie etwa »Tetrahydrooxazin« zu ersetzen.

[2]) Ich verstehe unter dieser Bezeichnung die drei Alkaloïde Morphin, Codeïn und Thebain, deren nahe Verwandtschaft zu dieser Zusammenfassung berechtigt.

Die Formel des Methylmorphimethins $C_{19}H_{23}NO_3$ lässt sich demnach auflösen in:

$$C_{14}H_5 \text{ (Phenanthrenkern 5-fach substituirt)} \left\{ \begin{array}{l} -OCH_3 \text{ (Stellung 3)} \\ >O \text{ (Stellung 4 und 5)} \\ -OH \text{ (Stellung 6)} \\ -C_2H_4.N<^{CH_3}_{CH_3}, \text{ Stellung experimentell noch nicht ermittelt} \\ H_4 \text{ wahrscheinlich addirt im Benzolkern III} \end{array} \right.$$

und das Morphin $C_{17}H_{19}NO_3$ erhält dem entsprechend die aufgelöste Formel:

$$C_{14}H_4 \text{ (Phenanthrenkern 6-fach substituirt)} \left\{ \begin{array}{l} -OH \text{ (Stellung 3) Phenolhydroxyl} \\ >O \text{ (Stellung 4 und 5) indifferenter Sauerstoff} \\ -OH \text{ (Stellung 6) Alkoholhydroxyl} \\ -C_2H_4 \text{ Seitenring dessen Haftstellen experimentell} \\ -\overset{|}{N}.CH_3 \text{ noch nicht bestimmt sind} \\ H_6 \text{ addirt in den Kernen II und III.} \end{array} \right.$$

Die beispiellos leicht erfolgende Ablösung des als Seitenring angefügten dreigliedrigen Complexes $C_2H_4N.CH_3$, die z. B. beim Thebain- und Codeïnon-Jodmethylat schon beim Erhitzen mit Alkohol erfolgt, also noch leichter eintritt als selbst die Lösung der Kohlenstoffbindung im Chloral, und ebenso die Verschiebungen von Substituenten, von denen in der nächst folgenden Mittheilung die Rede sein wird, beweisen, dass die Substituenten in dem reducirten Theil des Phenathrenkernes eine verblüffende Beweglichkeit zeigen, ähnlich wie in jenen merkwürdigen Verbindungen von chinoïdem Typus[1]), die in den letzten Jahren durch interessante Arbeiten von Zincke, Auwers, Bamberger und Anderen bekannt geworden sind.

Experimenteller Theil.

Zur Prüfung der Methode wurde zunächst der

Phenyläther des Oxäthyl-dimethylamins

durch Einwirkung von salzsaurem Chloräthyldimethylamin auf Phenolnatrium dargestellt[2]).

8 g salzsaures Chloräthyldimethylamin, 8 g Phenol und 2.3 g Natrium in 80 ccm absolutem Alkohol wurden einige Stunden auf 120° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde nach dem Ansäuern und mässigen Verdünnen mit Wasser durch Wasserdampf von Alkohol und Phenol

---

[1]) Man vergleiche meine Ausführungen in diesen Berichten **37**, 3503 [1904].

[2]) Phenoläther von Hydraminen sind auf anderem Wege bereits von Gabriel und seinen Mitarbeitern erhalten worden. Siehe z. B. diese Berichte **22**, 3256 [1889]; diese Berichte **24**, 189, 2637, 3232 [1891].

befreit. Auf Zusatz von Alkali schied sich dann der Dimethylamino-äthyl-phenyl-äther als Oel ab. Er wurde mit Aether gesammelt, mit Aetzkali getrocknet und durch Destillation gereinigt.

Sdp. 232° bei 750 mm (F. g. i. D.) Ausbeute 6 g destillirte Base. Der Dimethylaminoäthyl-phenyl-äther besitzt einen schwachen Geruch; er ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

0.1626 g Sbst.: 0.4324 g CO_2, 0.1378 g H_2O. — 0.2009 g Sbst.: 14.7 ccm N (15°, 754 mm).

$C_{10}H_{15}NO$. Ber. C 72.64, H 9.20, N 8.47.
Gef. » 72.53, » 9.42, » 8.50.

Das *Aurat* der Base ist sehr charakteristisch. Es kommt aus der heissen, wässrigen Lösung in glänzenden gelbrothen Krystallblättchen vom Schmp. 124—125°.

0.2450 g Sbst.: 0.0960 g Au.

$C_{10}H_{15}NO.HAuCl_4$. Ber. Au 39.03. Gef. Au 39.18.

Methylmorpholäther des Aethanol-dimethylamins.

3-Methoxy-4-[Dimethylaminoäthoxy]-phenanthren.

8.5 g salzsaures Chloräthyldimethylamin, 14.5 g Methylmorphol und 2.8 g Natrium wurden, in 150 ccm absolutem Alkohol gelöst, im Einschlussrohr, aus welchem die Luft durch Stickstoff verdrängt worden war, 6 Stunden auf 150—160° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde sofort nach dem Oeffnen des Rohres mit Salzsäure angesäuert und der Alkohol durch Dampf abgeblasen. Zur Entfernung des unveränderten Methylmorphols (5 g) wurde die saure Lösung mit Aether extrahirt. Während des Schüttelns mit Aether erstarrte eine vorher aus der Flüssigkeit ölig abgeschiedene Substanz zu flimmernden, silberweissen Kryställchen, die als das salzsaure Salz des gesuchten basischen Methylmorpholäthers erkannt wurden. Das Salz wurde zuerst aus alkoholischer Lösung durch Aether gefällt und dann aus Wasser umkrystallisirt. Ausbeute 9.5 g.

Dieses in Wasser recht schwer lösliche *Hydrochlorat* der Base besitzt sehr charakteristische Eigenschaften. Es krystallisiert in silberglänzenden Blättchen, die sich fettig anfühlen. Schmp. 214—215°.

Zur Analyse diente die bei 120° getrocknete Snbstanz:

0.2725 g Sbst.: 0.1195 g AgCl. — 0.2990 g Sbst.: 10.6 ccm N (19°, 751 mm).

$C_{19}H_{21}O_2N.HCl$. Ber. Cl 10.69, N 4.22.
Gef. » 10.84, » 4.03.

Durch Umsetzung des Salzes mit Pikrinsäure in heisser, absolut-alkoholischer Lösung gewinnt man das *Pikrat*, das sich schon in der Hitze in feinen, gelben Nadeln vom Schmp. 189° abscheidet.

0.1700 g Sbst.: 0.3557 g CO_2, 0.0706 g H_2O. — 0.1600 g Sbst.: 15.1 ccm N (19°, 752 mm).

$C_{19}H_{21}O_2N.C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 57.23, H 4.62, N 10.68.
Gef. » 57.06, » 4.61, » 10.72.

Die aus den Salzen abgeschiedene *freie Base* stellt ein farbloses, klares, dickflüssiges Oel dar, das bis jetzt nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

0.1731 g Sbst.: 6.7 ccm N (19°, 749 mm).

$C_{19}H_{21}O_2N$. Ber. N 4.75. Gef. N 4.39.

Versetzt man die methylalkoholische Lösung der Base mit überschüssigem Jodmethyl, so beginnt nach kurzer Zeit die Krystallisation des *Jodmethylats,* das nach dem Trocknen ohne Zersetzung bei 196—198° schmilzt.

0.1882 g Sbst.: 0.1025 g AgJ.

$C_{19}H_{21}O_2N.CH_3J$. Ber. J 29.02. Gef. J 29.44.

Thebaoläther des Aethanol-dimethylamins.

3.6-Dimethoxy-4-[Dimethylaminoäthoxy]-phenanthren.

In gleicher Weise wie die Base aus Methylmorphol wurde auch der Thebaoläther des Aethanoldimethylamins bereitet. 12 g Thebaol lieferten 8.5 g des basischen Thebaoläthers; 4.5 g unverändertes Thebaol wurden zurückgewonnen.

Die Base stellt ebenso wie die aus Methylmorphol ein dickflüssiges Oel dar, das bis jetzt nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Sie wurde deshalb in Form des charakteristischen, sehr schwer löslichen *Pikrates*, dass sich aus der siedenden absolut-alkoholischen Lösung in feinen verfilzten Nädelchen vom Schmp. 186° abscheidet, zur Analyse gebracht.

0.1295 g Sbst.: 0.2660 g CO_2, 0.0570 g H_2O. — 0.2437 g Sbst.: 21.5 ccm N (19°, 751 mm).

$C_{20}H_{23}NO_3.C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 56.30, H 4.73, N 10.11.
Gef. » 56.02, » 4.89, » 10.02.

Das *Jodmethylat* des basischen Thebaoläthers krystallisirt beim Versetzen einer 10-procentigen methylalkoholischen Lösung der Base mit überschüssigem Jodmethyl in glänzenden Blättchen aus, die $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallalkohol enthalten.

1.1388 g lufttrockne Sbst.: 0.1045 g Verlust bei 120°.

$C_{20}H_{23}NO_3.CH_3J + 1\frac{1}{2}CH_3.OH$. Ber. $CH_3.OH$ 9.30. Gef. $CH_3.OH$ 9.18.

Das getrocknete Präparat zeigt den Schmp. 199—200° und die erwartete Zusammensetzung.

0.1240 g Sbst.: 0.2448 g CO_2; 0.0637 g H_2O. — 0.2474 g Sbst.: 0.1243 g AgJ.

$C_{20}H_{23}NO_3.CH_3J$. Ber. C 53.98, H 5.57, J 27.16.
Gef. » 53.84, » 5.71, » 27.14.

Spaltung des Methylmorpholäthers des Aethanol-dimethylamins durch Salzsäuregas.

Die Spaltung wurde in ähnlicher Weise durchgeführt wie beim Methylmorphimethin[1]).

Beide Spaltungen verlaufen in ganz analoger Weise. Als Spaltungsproducte des Methylmorpholderivates wurden nachgewiesen Morphol, Tetramethyläthylendiamin und Aethanoldimethylamin.

Die basischen Spaltungsproducte entstehen, wie früher nachgewiesen[2]) worden ist, secundär durch die Einwirkung des Alkalis aur primär gebildetes Chloräthyldimethylamin.

Das *Morphol* wurde in Form seines Diacetylderivates vom Schmp. 159°, der Tetramethyläthylendiamin als Pikrat vom Zersetzungspunkt 252—255° analysirt.

Diacetylmorphol: 0.1465 g Sbst.: 0.3934 CO_2, 0.0646 g H_2O.

$C_{18}H_{14}O_4$. Ber. C 73.47, H 4.76.
Gef. » 73.24, » 4.90.

Tetramethyläthylendiamin-pikrat: 0.2465 g Sbst.: 42.5 ccm N (18°, 749 mm).

$C_6H_{16}N_2.2C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 19.48. Gef. N 19.61.

Spaltung des Methylmorpholäthers des Aethanol-dimethylamins durch Essigsäureanhydrid.

Der Methylmorpholäther des Aethanoldimethylamins wird beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in gleicher Weise zerlegt wie Methylmorphimethin[3]).

2 g des salzsauren Salzes des Aethers wurden mit Natriumacetat und der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid 48 Stunden auf 180° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde genau in derselben Weise verarbeitet wie es seiner Zeit für die Spaltung des Methylmorphimethins angegeben worden ist. Das basische Spaltungsproduct erwies sich als *Aethanoldimethylamin,* das in Form seines charakteristischen *Goldsalzes* identificirt wurde.

Das stickstofffreie Spaltungsproduct, *Methylmorphol,* wurde als *Acetylderivat* vom Schmp. 130° analysirt. Ausbeute 75 pCt. der Theorie.

---

[1]) Knorr, diese Berichte 27, 1144 [1894]; 37, 3495 [1904].
[2]) Knorr, diese Berichte 37, 3507 [1904].
[3]) Knorr, diese Berichte 22, 1113 [1889].

0.2031 g Sbst. 0.5683 g CO_2, 0.0988 g H_2O.

$C_{17}H_{14}O_3$. Ber. C 76.69, H 5.26.
Gef. » 76.31, » 5.44.

Spaltung des Thebaoläthers des Aethanol-dimethylamins, durch Essigsäureanhydrid.

Während das Thebaïn schon beim Kochen mit Essigsäureanhydrid leicht in Thebaol und Aethanolmethylamin zerfällt[1]), kann der Thebaoläther des Aethanol-dimethylamins durch Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht zerlegt werden. Dagegen gelingt die Aufspaltung leicht unter den Versuchsbedingungen, die Knorr bei der Aufspaltung des Methylmorphimethins seiner Zeit zur Anwendung gebracht hat.

2.5 g des Thebaoläthers vom Aethanoldimethylamin wurden mit der 8-fachen Menge Essigsäureanhydrid 48 Stunden auf 170° erhitzt. Als Spaltungsproducte wurden aus dem Rohrinhalt in bekannter Weise isolirt: *Thebaol*, das als *Acetylderivat* und *Aethanoldimethylamin*, das sls *Aurat* identificirt wurde.

Analyse des *Acetylthebaols*: 0.1564 g Sbst.: 0.4160 g CO_2, 0.0793 g H_2O.

$C_{18}H_{16}O_4$. Ber. C 72.97, H 5.41.
Gef. » 72.54, » 5.63.

Analyse des *Aurats vom Aethanoldimethylamin*, Schmp. 195—197°.
0.5773 g Sbst.: 0.2678 g Au.

$C_4H_{11}NO.HAuCl_4$. Ber. Au 45.92. Gef. Au 46.39.

Verhalten des Methylmorphol- und Thebaol-Aethers vom Aethanol-dimethylamin gegen Natriumäthylat.

Beide basischen Phenanthroläther konnten nach 5—6-stündigem Erhitzen mit normaler Natriumäthylatlösung auf 150° in quantitativer Ausbeute unverändert zurückgewonnen werden. Der Aether des Methylmorphols wurde in Form seines charakteristischen Hydrochlorats vom Schmp. 214—215°, der des Thebaols als Pikrat vom Schmp. 186° identificirt.

Physiologische Wirkung des Methylmorpholäthers vom Aethanol-dimethylamin verglichen mit der des α-Methylmorphimethins.

Mein College Hr. Prof. Kionka hatte die Güte, die salzsauren Salze der beiden Basen in Bezug auf ihre physiologische Wirkung eingehend zu vergleichen.

[1]) Freund, diese Berichte 30, 1357 [1897].

Es ergaben sich dabei gewisse Uebereinstimmungen neben charakteristischen Unterschieden, wie aus folgender kurzer Zusammenfassung der Ergebnisse ersichtlich ist.

»Die pharmakodynamische Wirkung der beiden Substanzen ist eine verschiedene. Wirkungen auf die Psyche haben beide Präparate nicht gezeigt. Das salzsaure Salz des Dimethylaminoäthyläthers vom Methylmorphol ruft locale Entzündungserscheinungen hervor, denn es besitzt eine lymphagoge Wirkung (ähnlich dem Codeïnon).

Das salzsaure α-Methylmorphimethin ist reizlos. — Beide Substanzen sind Athemgifte, sie lähmen zuerst die Athmung, während die andern Körperfunctionen noch erhalten bleiben. Aber das salzsaure α-Methylmorphimethin macht in kleinen Dosen die einzelnen Athemzüge tiefer, was den schädigenden Einfluss auf die Athmung übercompensirt. Es könnte ihm also wohl eine beruhigende Wirkung auf Athembeschwerden zukommen (wie dem Heroïn).

Der Dimethylaminoäthyläther des Methylmorphols zeigt diese Wirkung nicht.«

Ich erfülle eine angenehme Pflicht, indem ich meinem Assistenten Hrn. Dr. H. Hörlein für seine vortreffliche Hülfe bei dieser Arbeit auch an dieser Stelle herzlichen Dank sage.

---

554. L. Knorr und R. Pschorr: Ueber den Abbau des Morphothebains zu stickstofffreien Phenanthrenderivaten.

(Vorgetr. von Hrn. Pschorr in der Sitzung vom 24. Juli 1905; eingegangen am 14. August 1905.)

Nachdem es Knorr[1]) vor zwei Jahren gelungen war, das Codeïnon, ein Oxydationsproduct des Codeïns, in Thebenin und Morphothebain zu verwandeln, gewann eine nähere Untersuchung dieser Thebaïnabkömmlinge insofern erhöhtes Interesse, weil man hoffen durfte, aus den Ergebnissen dieser Untersuchnng werthvolles Material auch für die Discussion der Morphinconstitution zu gewinnen.

Die Untersuchung des Thebenins ist inzwischen von Pschorr und Massaciu[2]) durchgeführt worden und hat ein ähnliches Ergebnis geliefert, wie der früher von Pschorr, Jaeckel und Fecht durchgeführte Abbau des Apomorphins. Der Hofmann'sche Abbau führt beim Thebenin schliesslich zu einer Trimethoxyphenanthrencarbonsäure, wodurch bewiesen wurde, dass der Complex .C.C.N. , dessen Haftstellen in den Morphiumalkaloïden noch zu ermitteln sind,

[1]) Diese Berichte 36, 3074 [1903]. [2]) Diese Berichte 37, 2780 [1904].

im Thebenin ebenso wie im Apomorphin mit Kohlenstoffbindung an den Phenanthrenkern angegliedert ist.

Die Untersuchung des Morphothebaïns haben wir gemeinschaftlich in Angriff genommen und sind durch die Methode der erschöpfenden Methylirung zu einem Trimethoxy-vinyl-phenanthren und aus diesem durch Oxydation zu einer Trimethoxy-phenanthrencarbonsäure gelangt, welche Producte sehr bemerkenswerther Weise von den entsprechenden Abbauproducten des Thebenins verschieden sind.

Da Thebenin und Morphothebaïn beide aus dem Thebaïn (und in gleicher Weise aus dem Codeïnon) durch Einwirkung von Salzsäure unter nicht sehr verschiedenen Versuchsbedingungen (20-procentige und 38-procentige Salzsäure bei 100°) hervorgehen, so erscheint die Structurisomerie beider Reihen von Abbauproducten[1]) deshalb besonders interessant, weil sie beweist, dass bei der Bildung einer dieser Basen (wenn nicht gar in beiden Fällen) eine Verschiebung von Substituenten des Phenanthrenkerns stattgefunden hat. Wir werden bemüht sein, die Haftstellen der Substituenten in beiden Reihen der isomeren Abbauproducte zu bestimmen, um einen Einblick in diesen räthselhaften Platzwechsel der substituirenden Gruppen zu gewinnen.

Experimenteller Theil.

Darstellung des Morphothebaïns.

Zur Darstellung des Morphothebaïnchlorhydrates bedienten wir uns der Vorschrift von Howard[2]), des Entdeckers dieser Base. Doch empfiehlt es sich, längere Zeit als Howard angiebt, am besten etwa 3 Stunden, im Wasserbade zu erhitzen, weil dadurch die Ausbeute erheblich vermehrt wird. Howard erhielt nach seiner Methode bis zu 50 pCt. vom Gewicht des angewandten Thebaïns an bromwasserstoffsaurem Morphothebaïn, was etwa 41 pCt. der theoretischen Ausbeute entspricht. Bei dreistündigem Erhitzen des Thebaïns mit der 6-fachen Menge 38-procentiger Salzsäure erhielten wir ca. 80 pCt. der theoretischen Ausbeute an salzsaurem Morphothebaïn. Noch längeres Erhitzen steigert zwar die Ausbeute noch etwas, ist aber nicht rathsam, da dann ein ziemlich dunkel gefärbtes Präparat erhalten wird.

Diesen Erfahrungen entsprechend, wurden je 10 g Thebaïn mit 50 ccm 38-procentiger Salzsäure im Rohr 3 Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt. Das ausgeschiedene, sogenannte »saure Chlorhydrat« wurde nach dem Auswaschen mit concentrirter Salzsäure durch Kochen mit Alkohol in »neutrales Chlorid« verwandelt und war zur weiteren Verarbeitung genügend rein.

---

[1]) Eine tabellarische Uebersicht findet sich am Schluss dieser Abhandlung.

[2]) Diese Berichte 17, 527 [1884]; Dissert. Marburg 1885.

Das aus dem salzsauren Salz durch Sodalösung gefällte und nach dem Waschen mit Wasser aus Methylalkohol umkrystallisirte Morphothebaïn zeigte den von Knorr[1]) angegebenen Schmp. 197°.

Tribenzoyl-morphothebaïn.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Morphothebaïn erhielt Howard eine Verbindung vom Schmp. 183°, die er nach dem Ergebniss der Analyse als Monoacetylmorphothebaïn ansprach. Freund[2]) erhielt dagegen ein Triacetylderivat vom Schmp. 193—194°. Der Eintritt von drei Säureresten in das Morphothebaïn ist bemerkenswerth, da diese tertiäre Base nach den Untersuchungen von Freund nur zwei Hydroxyle enthält. Die Bildung des Triacetylderivates kann deshalb nur durch die Annahme erklärt werden, dass ein Acetyl unter Aufspaltung des stickstoffhaltigen Seitenringes an den Stickstoff tritt. Bei der Wichtigkeit dieser Frage schien es uns nicht überflüssig, auch die Benzoylirung des Morphothebaïns auszuführen. Auch bei dieser treten drei Säurereste in das Morphothebaïn ein. Der basische Charakter des Morphothebaïns geht bei der Benzoylirung verloren, was mit der Annahme, ein Benzoylrest sei an den Stickstoff getreten, in Uebereinstimmung steht.

3 g Morphothebaïnchlorhydrat wurden mit 20 ccm Benzoylchlorid bis zur Beendigung der Salzsäureentwickelung am Rückflusskühler gekocht. Aus der braunen, aber klaren Lösung fiel das Benzoylderivat durch Ligroïn als ein beim Reiben erstarrendes Oel aus. Es wurde mit Ligroïn gewaschen und mit nicht zu viel Alkohol ausgekocht.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und Ligroïn, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Chloroform. Versetzt man die Chloroformlösung mit dem dreifachen Volumen Aether, so krystallisirt das Benzoylderivat langsam, aber ziemlich vollständig in gut ausgebildeten Krystallen mit rautenförmigem Umriss aus. Sie enthalten Krystalläther und zeigen deshalb doppelten Schmp., ca. 120° und 181°.

0.5645 g lufttr. Sbst. verloren bei langsamen Erwärmen bis 110°: 0.0603 g.

$C_{39}H_{31}NO_6 + C_4H_{10}O$. Ber. $C_4H_{10}O$ 10.83. Gef. $C_4H_{10}O$ 10.68.

Analyse der getrockneten Substanz vom Schmp. 181°.

0.1847 g Sbst.: 0.5203 g CO_2, 0.0823 g H_2O.

$C_{39}H_{31}NO_6$. Ber. C 76.94, H 5.14.

Gef. » 76.83, » 4.95.

Dimethyl-morphothebaïnmethin-jodmethylat.

Wir konnten dieses Jodmethylat des vollständig methylirten Morphothebaïns leicht auf folgenden beiden Wegen gewinnen:

[1]) Diese Berichte 36, 3074 [1903]. [2]) Diese Berichte 32, 173 [1899].

1. Methylirung des Morphothebaïns mit Natriummethylat und Jodmethyl.

10 g salzsaures Morphothebaïn wurden mit der Auflösung von 3 g Natrium in 120 ccm Methylalkohol und mit 21 g Jodmethyl 4—5 Stunden im Wasserbade erhitzt. Aus den Einschlussröhren war vor dem Zuschmelzen die Luft durch Stickstoff verdrängt worden. Der Rohrinhalt reagirte nach dem Erhitzen neutral und stellte einen gelben Krystallbrei dar. Nach Zusatz des doppelten Volumens Wasser wurde der Methylalkohol weggekocht, der Krystallbrei abgesogen, mit Wasser gut ausgewaschen und aus 50-procentiger Essigsäure umkrystallisirt.

Man erhält das Jodmethylat auf diese Weise in nahezu theoretischer Ausbeute in Form von schimmernden Krystallblättchen, die bei 266—268° unter Schwärzung schmelzen.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 120° getrocknet.

0.3023 g Sbst.: 0.6080 g CO_2, 0.1660 g H_2O. — 0.2560 g Sbst.: 6.4 ccm N (21°, 754 mm). — 0.2580 g Sbst.: 0.1283 g AgJ.

$C_{22}H_{28}O_3NJ$. Ber. C 54.86, H 5.88, N 2.91, J 26.37.
Gef. » 54.88, » 6.10, » 2.83, » 26.86.

Die Analyse zeigt, dass drei Methylgruppen substituirend in das Morphothebaïn eingetreten sind, sodass auch bei der Methylirung ebenso wie bei der Benzoylirung offenbar eine Ablösung des Stickstoffs vom Phenanthrenkern angenommen werden muss. Dieser Annahme trägt die Bezeichnung Dimethylmorphothebaïn»methin«-jodmethylat, die wir für die Verbindung gewählt haben, Rechnung. Dass in der That eine »Methinbase« vorliegt, beweist die Thatsache, dass das Jodmethyl beim Kochen mit Natronlauge Trimethylamin abspaltet, eine Zersetzung, von der weiter unten die Rede sein wird.

2. Methylirung des Morphothebaïn-jodmethylats mit Dimethylsulfat und Natronlauge.

4.4 g Morphothebaïnjodmethylat, dargestellt nach den Vorschriften von Howard und Roser[1]), wurden in 20 ccm normaler Natronlauge gelöst und unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade 7 ccm Dimethylsulfat allmählich zugetropft. Es tritt starke Selbsterwärmung ein, sodass die Reaction zweckmässig ohne äussere Wärmezufuhr zu Ende geführt wird. Dabei ist Sorge zu tragen, dass die Reactionsflüssigkeit durch weiteren Zusatz von normaler Natronlauge stets schwach alkalisch gehalten wird. Trägt man in die noch warme Flüssigkeit allmählich Jodkalium ein, so scheidet sich bald eine sandige Krystallmasse aus, die sich nach dem Umkrystallisiren aus starker

---

[1]) Diese Berichte 19, 1596 [1886].

Essigsäure mit dem nach der ersten Methode gewonnenen Jodmethylat identisch erweist.

0.1784 g Sbst.: 0.3000 g CO_2, 0.0934 g H_2O. — 0.1516 g Sbst.: 0.3064 g CO_2, 0.0792 g H_2O. — 0.1440 g Sbst.: 0.2916 g CO_2, 0.0734 g H_2O.

$C_{22}H_{28}NO_3J$. Ber. C 54.86, H 5.88.

Gef. » 55.03, 55.12, 55.22, » 5.81, 5.80, 5.66.

Zerlegung des Dimethyl-morphothebaïnmethin-jodmethylats mit Natronlauge.

Lösungen von je 3 g des Jodmethylates in 450 ccm heissem Wasser bleiben auf Zusatz von 200 ccm 33-proc. Natronlauge zunächst klar, trüben sich aber beim Kochen; dabei entweicht Trimethylamin im raschen Strome, gleichzeitig scheidet sich ein auf der Lauge aufschwimmendes Oel ab. Nach 10—15 Minuten ist die Zersetzung beendet; längeres Kochen ist zu vermeiden.

Das Oel erstarrt nach dem Erkalten zu einem schwarzen, glasigen Klumpen, der weder Stickstoff noch Jod mehr enthält. Das zerkleinerte Product lässt sich durch Auskochen mit absolutem Alkohol in zwei Substanzen trennen. Der lösliche, niedrig schmelzende Antheil ist Trimethoxy-vinyl-phenanthren; der unlösliche, hochschmelzende Gemengtheil scheint die gleiche Zusammensetzung zu besitzen und muss offenbar als Polymerisationsproduct des Vinyltrimethoxyphenanthrens aufgefasst werden. Diese Substanz wurde nicht völlig rein erhalten. Sie stellt ein graues, sandiges Pulver dar, das zwischen 200° und 300° allmählich zusammenbackt und in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich ist. Da die Reinigung des Productes grosse Schwierigkeiten bietet, wurden nur annähernd auf die Formel $(C_{19}H_{18}O_3)_x$ stimmende Werthe erhalten. Wir verzichteten bei dem geringen Interesse, das die Substanz darbietet, auf ihre weitere Untersuchung.

Vinyl-trimethoxy-phenanthren und Trimethylamin.

Das Vinyltrimethoxyphenanthren wurde in alkoholischer Lösung mit Thierkohle entfärbt und durch allmählichen Wasserzusatz als krystallisirendes Oel abgeschieden. Man gewinnt es auf diese Weise in Prismen vom Schmp. 60—61°.

0.0968 g Sbst.: 0.2760 g CO_2, 0.0525 g H_2O.

$C_{19}H_{18}O_3$. Ber. C 77.50, H 6.18.

Gef. » 77.76, » 6.03.

Das Vinyltrimethoxyphenanthren ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Methyl- und Aethyl-Alkohol, Chloroform und Aether mit schwach blauvioletter Fluorescenz löslich, unlöslich in Wasser.

Beim Kochen mit Eisessig wird es nicht verändert, während das isomere Trimethoxyphenanthren aus Thebenin schon beim Auflösen in heissem Eisessig in Methebenol übergeht.

Diese Tendenz zur Bildung des furanähnlichen sauerstoffhaltigen Seitenringes, der offenbar im Methebenol anzunehmen ist, lässt vermuthen, dass in dem Vinylderivat aus Thebenin das Vinyl zu einem Methoxyl in Ortho- oder Meso-Stellung steht, was jedenfalls bei unserem Vinylderivat aus Morphothebaïn nicht der Fall ist.

Das *Pikrat des Vinyltrimethoxyphenanthrens* wurde in rothvioletten Nadeln vom Schmp. 125 – 126° erhalten.

0.0655 g Sbst.: 4.7 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{19}H_{18}O_3.C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 8.03. Gef. N 8.08.

Die Chloroformlösung der Vinylverbindung entfärbt chloroformische Bromlösung, addirt aber bei weitem nicht die einem Molekül entsprechende Menge Brom. Auch tritt auf Zusatz von Bromlösung zur Chloroformlösung des Vinylkörpers sehr bald Bromwasserstoffentwickelung auf. Krystallisirte Bromderivate sind bis jetzt nicht gefasst worden.

Die Ursache dieser auffälligen Erscheinung konnte bis jetzt nicht festgestellt werden. Die Darstellung der Verbindung und ihre leichte Oxydirbarkeit zu einer Carbonsäure beweisen indessen zur Genüge, dass ein Vinylderivat vorliegt.

Das bei der Zersetzung des Dimethylmorphothebaïnmethinjodmethylats mit Natronlauge entweichende *Trimethylamin* wurde in Salzsäure aufgefangen und in Form des *Aurates* identificirt und analysirt. Dieses krystallisirt in farnkrautähnlichen Gebilden, die bei 253° unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute an Trimethylamin ist nahezu quantitativ.

0.3640 g Sbst.: 0.1802 g Au.

$C_3H_9N.HAuCl_4$. Ber. Au 49.42. Gef. Au 49.51.

Trimethoxy-phenanthren-carbonsäure.

Je 1 g Trimethoxyvinylphenanthren wurde, gelöst in 100 ccm Aceton, mit je 2 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser oxydirt. Die Oxydation verläuft auch ohne äussere Wärmezufuhr sehr rasch und ist nach etwa 15 Minuten beendet. Nach dem Abfiltriren des Mangansuperoxyds wurde mit etwas Wasser verdünnt, dann das Aceton durch Kochen verjagt, eine geringe Trübung aus der Lösung durch Ausäthern entfernt und schliesslich die Carbonsäure durch Zusatz von Salzsäure als flockiger, krystallinischer Niederschlag ausgefällt. Sie wurde mit Aether gesammelt und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. Man erhält so in befriedigender Ausbeute (0.6 g Säure aus 1 g Vinyltrimethoxyphenanthren) feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 201°.

0.0855 g Sbst.: 0.2180 g CO_2, 0.0368 g H_2O.

$C_{18}H_{16}O_5$. Ber. C 69.19, H 5.19.
Gef. » 69.54, » 4.80.

Die Säure ist zweifellos verschieden von der aus Thebenin gewonnenen isomeren Trimethoxyphenanthrencarbonsäure. Dagegen

schmilzt sie gleichzeitig mit der von Pschorr[1]) auf synthetischem Wege gewonnenen 3.4.6-Trimethoxyphenanthren-9-carbonsäure, scheint sich aber von dieser dadurch zu unterscheiden, dass sie beim Erhitzen schwieriger Kohlensäure abspaltet als jenes synthetische Präparat.

Bei 30 mm Druck destillirt die Trimethoxyphenanthrencarbonsäure aus Morphothebaïn nahezu unzersetzt über. Das Destillat erstarrt in federförmigen Krystallen, die nur etwa 2° tiefer schmelzen als vor der Destillation.

Erhält man die Säure längere Zeit bei Rückfluss im Sieden, so mischt sich ihr eine in Alkali unlösliche Substanz bei, die in Form eines dicken, nicht erstarrenden Oeles isolirt werden konnte, das vermuthlich 3.4.6-Trimethoxyphenanthren ist.

Diese Substanz soll nach Darstellung grösserer Materialmengen eingehender untersucht und sowohl mit synthetischem 3.4.6-Trimethoxyphenanthren als auch mit dem Spaltungsproduct der Trimethoxyphenanthrencarbonsäure aus Thebenin verglichen werden.

Schliesslich sei eine tabellarische Zusammenstellung der aus Morphothebaïn einerseits, aus Thebenin andererseits dargestellten Präparate angefügt, aus der die Verschiedenheit der beiden Reihen isomerer Verbindungen deutlich ersichtlich ist.

		Aus Morphothebaïn		Aus Thebenin	
Hydrochlorat	$C_{18}H_{19}NO_3.HCl$	Schmp. 256—260°, Ber. 32, 189 [1899]		Schmp. 235°, Ber. 30, 1375 [1897]	
Triacetylverbindung	$C_{24}H_{25}NO_6$	Schmp. 193—194°, Ber. 32, 190 [1899]		Schmp. 160—161°, Ber. 30, 1376 [1897]	
Dimethylmethinjodmethylat	$C_{22}H_{28}NO_3J$	Zersetzungspunkt 266—268°,	vergl. vorsteh. Mittheilung	Schmp. 247°,	Ber. 37, 2789 [1904]
Trimethoxyvinylphenanthren	$C_{19}H_{18}O_3$	Schmp. 60—61°,		Schmp. 122.5°,	
Trimethoxyvinylphenanthrenpikrat	$C_{19}H_{18}O_3.C_6H_3N_3O_7$	Schmp. 125—126°,		Schmp. 110°.	
Trimethoxyphenanthrencarbonsäure	$C_{18}H_{16}O_5$	Schmp. 201°,		Schmp. 219—221°,	

Den HHrn. Dr. H. Hörlein und Dr. C. Massaciu sprechen wir für ihre energische und erfolgreiche Unterstützung bei Ausführung dieser Versuche unseren besten Dank aus.

---

[1]) Diese Berichte 35, 4406 [1902].

555. R. Pschorr: Ueber das Thebaïnon, ein durch Reduction von Thebaïn entstehendes Keton.

(Mitbearbeitet von A. Pfaff und F. Herrschmann.)
[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. Juli 1905; eingegang. am 14. August 1905.)

Die Bearbeitung des Morphothebaïns (man vergleiche die vorhergehende Mittheilung) gab Veranlassung zu einer näheren Untersuchung der eigenthümlichen, von Howard unter der Bezeichnung »saures« Chlorhydrat des Morphothebaïns beschriebenen Substanz. Diese Untersuchung führte mich zur Entdeckung einer wegen ihrer Ketoneigenschaften als Thebaïnon bezeichneten Verbindung. Die gleiche Substanz konnte Knorr in derselben Weise auch aus dem Codeïnon darstellen.

Die nachfolgende Abhandlung enthält die genauere Charakterisirung dieses neuen Productes. Der Abbau des Thebaïnons wurde in Fortsetzung der Arbeit über Morphothebaïn gemeinschaftlich von Hrn. Knorr und mir durchgeführt[1]).

Howard hat bekanntlich das Morphothebaïn aus Thebaïn durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure dargestellt. Es resultirt zunächst eine Verbindung, die er als »saures« Chlorhydrat bezeichnet. Dieses konnte er durch Erhitzen mit Wasser oder Alkohol in »neutrales« Salz umwandeln. Das »neutrale« lässt sich dagegen nicht in »saures« Salz zurückverwandeln, und das »saure« liefert auch beim Kochen mit verdünnter Salzsäure das »neutrale« Chlorhydrat.

In diesem Verhalten lässt sich eine Stütze für die Annahme erblicken, dass die Aufspaltung des indifferenten Sauerstoffatomes beim Uebergang von Morphin in Apomorphin, sowie von Thebaïn in Morphothebaïn zunächst unter Bildung eines chlorhaltigen Zwischenproductes erfolgt, welches alsdann intramolekular Salzsäure abspaltet:

$$>C.O.\overset{H}{C}-CH_2 + HCl = >C.OH + Cl\overset{H}{C}-CH_2 = >C.OH + \overset{H}{C}=CH.$$

Von diesem Gesichtspunkt ausgehend, versuchten wir, die Aufspaltung des Aether-Sauerstoffes durch Reduction herbeizuführen, da in diesem Falle ein beständiges, primäres Product zu erwarten war:

$$>C.O.\overset{H}{C}-CH_2 + H_2 = >C.OH + H\overset{H}{C}-CH_2.$$

Die Reduction des Thebaïns wurde mit Zinnchlorür in stark salzsaurer Lösung vorgenommen, um so weit wie möglich die gleichen

[1]) Man vergleiche die zweitfolgende Mittheilung von Knorr und Pschorr, Spaltungsproducte des Thebaïnons (S. 3172).

Bedingungen einzuhalten, unter welchen die Bildung des Morphothebaïns erfolgt.

In der That liess sich aus der Reactionsmasse mit einer Ausbeute von 40—50 pCt. der Theorie eine Verbindung isoliren, welche die Zusammensetzung $C_{18}H_{21}NO_3$ besass und sich somit vom Morphothebaïn durch einen Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen unterschied.

Dieses Reductionsproduct enthielt nur mehr ein Methoxyl, es musste daher ebenso wie beim Morphothebaïn ein Methoxyl verseift worden sein. In der Verbindung liess sich ferner ein Phenolhydroxyl durch die Löslichkeit in Alkalien und durch die Bildung eines Mononatriumsalzes und einer Monoacetylverbindung nachweisen. Die Veresterung dieses Hydroxyls gelang sowohl mit Diazomethan als auch mit Jodmethyl. In letzterem Falle wurde gleichzeitig ein Molekül Jodmethyl an den Stickstoff addirt unter Bildung eines quaternären Jodmethylates, das durch Kochen mit Alkalien eine neue tertiäre Methinbase mit der gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen lieferte.

Daraus ergiebt sich, dass der Stickstoff tertiärer Natur und in einem Ring enthalten ist. Die in der folgenden Abhandlung beschriebene Spaltung der Methinbase, bei welcher als basisches Spaltproduct Oxäthyldimethylamin entsteht, ergiebt, dass der Stickstoff in der Ausgangssubstanz mit einem Methyl und einer Kette von zwei Kohlenstoffatomen verbunden sein muss. Die Formel $C_{18}H_{21}NO_3$ lässt sich daher zunächst auflösen in $(C_{14}H_{10}O)$ $(OCH_3)(OH)(CH_2.CH_2.\dot{N}.CH_3)$.

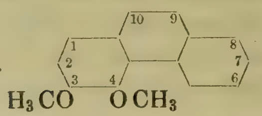
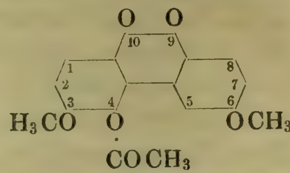
Die Function des dritten Sauerstoffatomes ergab sich aus der Beobachtung, dass die Verbindung $C_{18}H_{21}NO_3$ Ketoncharakter besitzt. Sowohl die Base selbst, ihr Acetylproduct wie auch die Methinbase lieferten gut charakterisirte Derivate mit Phenylhydrazin, Semicarbazid und Hydroxylamin, durch Natriumamalgam lässt sich der zugehörige Alkohol gewinnen. Es sind somit die Bindungsverhältnisse der sämmtlichen drei Sauerstoffatome festgestellt, die Existenz eines indifferenten Sauerstoffes ist ausgeschlossen.

Auf Grund der Ketoneigenschaft wurde die Verbindung $C_{18}H_{21}NO_3$ mit dem Namen »Thebaïnon« belegt.

Ueber die Stellung der sauerstoffhaltigen Gruppen giebt die oben erwähnte Spaltung[1]) der Methinbase des methylirten Thebaïnons Aufschluss, da sie als stickstofffreies Spaltproduct 3.4-Dimethoxyphenanthren (I) liefert.

[1]) Man vergleiche die zweitfolgende Mittheilung von Knorr und Pschorr, Spaltungsproducte des Thebaïnons (S. 3172).

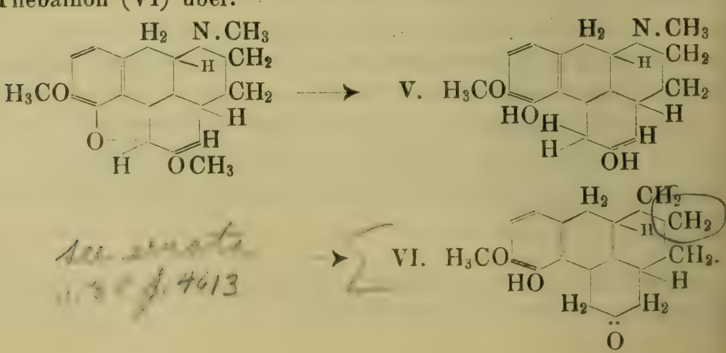
Durch die von Pschorr und Stöhrer ausgeführte Synthese des Acetylthebaolchinons (II) war der Nachweis erbracht worden, dass

I.  II. 

im Thebaïn die beiden Methoxyle in 3 und 6, der indifferente Sauerstoff in Stellung 4 am Phenanthrenkern sich befindet. Fasst man diese Thatsachen mit den vorgenannten zusammen, so lässt sich erkennen, dass im Thebaïnon, $(C_{14}H_{10}O)(OCH_3)(OH)(CH_2.CH_2.\dot{N}.CH_3)$, das Methoxyl des Thebaïns in Stellung 3 erhalten geblieben ist und das zweite Methoxyl, welches dem aus dem indifferenten Sauerstoff des Thebaïns entstandenen Hydroxyl des Thebaïnons entspricht, die Stelle 4 einnimmt. Das im Thebaïn in Stellung 6 befindliche Methoxyl war im Thebaïnon nicht mehr erhalten geblieben, dafür findet sich in Letzterem der Ketonsauerstoff. Diese Annahme, welche zunächst die Verseifung des Methoxyls zum Hydroxyl und dessen Umwandlung in Carbonyl voraussetzt, erhielt ihre volle Bestätigung durch die von Knorr durchgeführte, in der nächstfolgenden Mittheilung beschriebene Gewinnung des Thebaïnons aus dem Keton Codeïnon, für welch' Letzteres die Stellung des Ketonsauerstoffes in 6 erwiesen ist.

Eine Erklärung für diesen ungewöhnlichen Verlauf der Reduction des Thebaïns lässt sich ohne Schwierigkeit geben, wenn man dem Thebaïn eine analoge Formel zu Grunde legt, wie sie von Pschorr für das Morphin gelegentlich seiner Untersuchung über das Apomorphin in Vorschlag gebracht wurde. Hiernach würde die Umwandelung des Thebaïns in Thebaïnon auf folgendem Vorgang beruhen: Durch die Reduction wird der indifferente Sauerstoff im Thebaïn (IV) aufgespalten und gleichzeitig das Methoxyl in 6 verseift. Dieses Zwischenproduct (V) geht durch die Umwandelung der Enol- in die Keto-Form in Thebaïnon (VI) über.

IV. → V. → VI.



Die Frage, in wie weit man berechtigt ist, eine derartige Formel auch den Morphiumalkaloïden selbst zuzuschreiben, wird in der nachfolgenden Abhandlung von Knorr und Pschorr über Spaltungsproducte des Thebaïns eingehender erörtert werden.

Experimentelles.

Thebaïnon, $C_{18}H_{21}NO_3$.

Die Lösung von 6 g Thebaïn in der 12-fachen Menge concentrirter Salzsäure wird nach Zusatz von 18.6 g Zinnchlorür im Einschlussrohr 15—20 Minuten (ausschliesslich des Anheizens) bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Beim Verdünnen der rothgefärbten, von Krystallen durchsetzten Flüssigkeit mit Wasser entsteht ein Niederschlag, der bei genügendem Wasserzusatz sich löst. Man giesst daher zweckmässig den Rohrinhalt in 900 ccm Wasser ein und giebt Natriumbicarbonat bis zur alkalischen Reaction hinzu. Der Niederschlag wird so viel wie möglich abdecantirt und die im Zinnschlamm zurückgehaltene Flüssigkeit am besten durch Centrifugiren isolirt. Das Thebaïnon ist in den wässrigen Lösungen enthalten, aus welchen es sich durch wiederholtes Ausziehen mit Chloroform isoliren lässt. Es empfiehlt sich jedoch, vor dem Durchschütteln mit Chloroform die wässrige Lösung, selbst wenn sie klar erscheint, mit etwas Thierkohle zu versetzen und zu filtriren, da sonst sehr störende Emulsionen entstehen. Nach dem Abdampfen der mit geglühtem Natriumsulfat getrockneten Chloroformlösung bleibt eine röthliche, syrupöse Masse zurück, die beim Anreiben mit 30 ccm warmem Methylalkohol zu gelblichen Krystallen erstarrt[1]). Dieses Rohproduct ist für weitere Verarbeitung genügend rein. Die Ausbeute beträgt ca. 45 pCt. der Theorie. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt das Thebaïnon wasserfrei beim Eindunsten der Lösung im Exsiccator in fast farblosen Schuppen oder Täfelchen aus, die bei 89—90° (corr.) schmelzen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Methylalkohol erhält man schwach gelblich gefärbte, gut ausgeprägte, prismatische Krystalle, die ein Molekül Methylalkohol enthalten und unscharf zwischen 115—118° schmelzen. Ein Trocknen der Substanz ohne Zersetzung gelingt nicht, der Gehalt an einem Molekül Krystallmethylalkohol ergiebt sich aus der Methoxylbestimmung.

---

[1]) Aus der eingeengten Mutterlauge lässt sich zunächst noch eine geringe Menge des Ketons gewinnen. Versetzt man das Filtrat sodann mit Jodmethyl, so scheidet sich ein Jodmethylat krystallinisch ab, das vom Thebaïnonjodmethylat verschieden ist. Die Untersuchung dieser Verbindung ist noch nicht abgeschlossen.

0.1483 g Sbst. (aus Wasser krystallisirt): 0.3920 g CO_2, 0.0921 g H_2O. — 0.1697 g Sbst.: 0.1317 g AgJ. — 0.1763 g Sbst.: 7.4 ccm N (19°, 769 mm).

$C_{18}H_{21}NO_3$. Ber. C 72.24, H 7.02, OCH_3 10.35, N 4.65.
Gef. » 72.09, » 6.90, » 10.25, » 4.88.

0.1739 g Sbst.: 0.4394 g CO_2, 0.1191 g H_2O.
0.1550 » » : 0.3914 » CO_2, 0.1070 » H_2O.
0.2000 » » : 7.8 ccm N (18°, 755 mm).
} Aus Methylalkohol krystallisirt.
0.2657 » » : 0.3449 g AgJ.

$C_{18}H_{21}NO_3 + CH_3.OH$.
Ber. C 68.88, H 7.55, N 4.23, OCH_3 18.73
Gef. » 68.91, 68.87, » 7.61, 7.67, » 4.47, » 17.14.

Das Thebaïnon löst sich in ca. 35 Theilen Methylalkohol; es ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton, Essigester (ca. 1:5), Alkohol (ca. 1 : 4), schwer löslich in Aether und kaltem oder heissem Wasser (ca. 1 : 250, bezw. 1 : 120). Die wässrige Lösung ist gelb gefärbt und reagirt alkalisch. Versetzt man diese mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction, so wird sie nahezu farblos; nach dem Eindunsten im Vacuum hinterbleibt eine gelbliche, glasige, in Wasser leicht lösliche Masse, die nicht krystallinisch wird.

Setzt man zur wässrigen Lösung verdünnte Natronlauge zu, so schlägt die gelbe Farbe in ein intensives Roth um; auf Zugabe von 0.5 Theilen 30-proc. Natronlauge zur 10 proc. wässrigen Thebaïnonlösung scheidet sich das Natriumsalz in gelbrothen, glänzenden Täfelchen aus. Da es nicht gelang, diese durch Umkrystallisiren zu reinigen, musste das Rohproduct zur Analyse verwendet werden.

0.1113 g Sbst.: 0.0283 g Na_2SO_4.

$C_{18}H_{20}NO_3Na$. Ber. Na 7.16. Gef. Na 8.20.

Das in warmer alkoholischer Lösung dargestellte Pikrat des Thebaïnons wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in gelben, meist keilförmigen Prismen erhalten, die bei 250—253° (corr.) schmelzen.

0.1942 g Sbst.: 17.4 ccm N (15°, 770 mm).

$C_{18}H_{21}NO_3 + C_6H_3N_3O_7$. Ber N 10.60. Gef. N 10.64.

Durch Ammoniak wird das Pikrat in seine Componenten zerlegt.

Thebaïnon-oxim. Lässt man die Lösung von Thebaïnon in verdünnter Essigsäure nach Zugabe einer wässrigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat mehrere Stunden bei Zimmertemperatur stehen, so fällt auf Zusatz von 50-proc. Kaliumcarbonatlösung ein dicker, farbloser Niederschlag aus, der leicht von Chloroform aufgenommen wird. Die Chloroformlösung wird mit Kaliumcarbonat getrocknet und verdampft; bereits beim Concentriren der Lösung beginnt die Krystallisation. Den Rückstand löst man in 20 Theilen Essigester und fügt die gleiche Menge Petroläther zu. Nach einiger

Zeit scheiden sich fast farblose Prismen ab, die bei 200—201° (corr.) schmelzen.

0.1900 g Sbst.: 14.3 ccm N (19°, 757 mm).

$C_{18}H_{22}N_2O_3$. Ber. N 8.94. Gef. N 8.61.

Aus Methylalkohol (Löslichkeit ca. 1 : 20) werden schwach gelb gefärbte Nädelchen erhalten, die ein Molekül Krystallalkohol enthalten.

0.1108 g Sbst.: 0.2672 g CO_2, 0.0764 g H_2O. — 0.1124 g Sbst.: 7.8 ccm N (12°, 760 mm). — 0.2928 g Sbst.: 0.0280 g Gewichtsabnahme bei 100° im Vacuum.

$C_{18}H_{22}N_2O_3 + CH_3.OH$. Ber. C 65.77, H 7.50, N 8.09, $CH_3.OH$ 9.25.
Gef. » 65.77, » 7.66, » 8.24, » 9.56.

0.1253 g Sbst. (bei 100° im Vacuum getrocknet): 0.3145 g CO_2, 0.0813 g H_2O. — 0.1050 g Sbst. (bei 100° im Vacuum getrocknet): 8.2 ccm N (12°, 761 mm).

$C_{18}H_{22}N_2O_3$. Ber. C 68.79, H 7.01, N 8.94.
Gef. » 68.46, » 7.20, » 9.28.

Das Thebaïnon-semicarbazon lässt sich in analoger Weise wie das Oxim darstellen und isoliren. Durch Umkrystallisiren aus Essigester erhält man farblose Nadeln, die sich am Licht rasch gelb färben und ein Molekül Essigester enthalten. Eine exacte Trockenbestimmung liess sich nicht ausführen, da ein Theil des Essigesters bereits beim Stehen an der Luft abgegeben wird. Der Schmelzpunkt der getrockneten Substanz liegt bei 227° (corr.).

0.1555 g Sbst.: 0.3627 g CO_2, 0.0971 g H_2O. — 0.1603 g Sbst.: 0.3768 g CO_2, 0.0988 g H_2O. — 0.1432 g Sbst.: 19.4 ccm N (19°, 764 mm).

$C_{19}H_{24}N_4O_3$. Ber. C 64.04, H 6.74, N 15.73.
Gef. » 63.61, 64.10, » 6.94, 6.84, » 15.62.

Die Löslichkeit in Essigester beträgt ca. 1 : 200, Krystallisation erfolgt erst nach dem Concentriren der Lösung.

Das Phenylhydrazon des Thebaïnons konnte nicht krystallinisch erhalten werden.

Thebaïnon-jodmethylat. Erhitzt man die Lösung von 1 g Thebaïnon in 8 ccm Alkohol und 8 ccm Essigester mit einem Ueberschuss an Jodmethyl 1/4 Stunde am Rückflusskühler, so scheidet sich alsbald das Jodmethylat des Thebaïnons krystallinisch aus, das nach dem Erkalten der Lösung abfiltrirt und in 7 Theilen Methylalkohol gelöst wird. Man giebt zur heissen Lösung die doppelte Menge Essigester hinzu; beim Abkühlen, rasch auf Zusatz weniger Tropfen Aether, erfolgt die Abscheidung farbloser Prismen, die bei 255—256° (corr.) schmelzen.

0.1316 g Sbst.: 0.2502 g CO_2, 0.0647 g H_2O. — 0.1888 g Sbst.: 0.1008 g AgJ.

$C_{19}H_{24}NO_3J$. Ber. C 51.70, H 5.43, J 28.80.
Gef. » 51.85, » 5.45, » 28.85.

Acetyl-thebaïnon. 2 g Thebaïnon werden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stunde unter Rückfluss zum gelinden Sieden erwärmt. Die röthlich gefärbte Lösung giesst man alsdann in 10 ccm Wasser ein, kocht auf und fügt 50-proc. Kaliumcarbonatlösung bis zur alkalischen Reaction hinzu. Dabei fällt die Acetylverbindung als amorpher, zusammenbackender Niederschlag aus, der mit Aether aufgenommen wird. Die ätherische, über Kaliumcarbonat getrocknete und mit Thierkohle entfärbte Lösung hinterlässt beim Verdampfen einen Syrup, der allmählich bei wiederholtem Anreiben mit Aether, rasch beim Impfen mit bereits krystallisirter Substanz erstarrt. In gut ausgeprägten, meist rautenförmigen, kleinen Prismen wird die Verbindung erhalten, wenn man zu ihrer warmen Lösung in 20 Theilen Aether die gleiche Menge Petroläther zugiebt. Der Schmelzpunkt liegt bei 100—101° (corr.).

0.1555 g Sbst.: 0.4003 g CO_2, 0.0968 g H_2O. — 0.2181 g Sbst.: 0.1523 g AgJ.

$C_{20}H_{23}NO_4$. Ber. C 70.38, H 6.74, OCH_3 9.09.
Gef. » 70.20, » 6.91, » 9.24.

Durch Kochen mit verdünnter Natronlauge und Sättigen der Lösung mit Kohlensäure wird das Thebaïnon zurückgebildet, das durch Ausschütteln mit Chloroform isolirt werden kann.

Das Jodmethylat des Acetyl-thebaïnons erhält man als bald erstarrendes Oel, wenn die 10-proc. Lösung der Acetylverbindung in Essigester $^1/_2$ Stunde mit Jodmethyl im Ueberschuss erhitzt wird. Beim Abkühlen der concentrirten alkoholischen Lösung bilden sich farblose Prismen vom Schmp. 223—225° (corr.).

0.1432 g Sbst.: 0.2722 g CO_2, 0.0705 g H_2O. — 0.1400 g Sbst.: 0.0692 g AgJ.

$C_{21}H_{26}NO_4J$. Ber. C 52.18, H 5.38, J 26.29.
Gef. » 51.84, » 5.47, » 26.71.

Die gleiche Verbindung entsteht, wenn man 1 g Thebaïnonjodmethylat mit 10 ccm Essigsäureanhydrid bis zur völligen Lösung erhitzt, nach dem Abkühlen mit Aether fällt, mit Aether wiederholt decantirt und aus wenig (ca. 3 Th.) Alkohol umkrystallisirt. Es gelingt hier jedoch etwas schwerer als nach obiger Darstellung, die Substanz zu reinigen.

0.1358 g Sbst.: 0.0664 g AgJ.

$C_{21}H_{26}NO_4J$. Ber. J 26.29. Gef. J 26.42.

Semicarbazon des Acetyl-thebaïnons. Dieses bildet sich in analoger Weise wie es beim Thebaïnon beschrieben ist. Nach dem Eindampfen der Chloroformlösung bleibt eine blasige Masse zurück, die beim Anreiben mit wenig Alkohol rasch krystallisirt. Eine weitere Reinigung gelingt durch Lösen in ca. 210 Theilen Essigester; nach dem Einengen der Lösung krystallisirt das Semicarbazon in farblosen Nadeln aus, die bei 249° (corr.) schmelzen und sich am Lichte gelb färben.

0.1767 g Sbst.: 0.4095 g CO_2, 0.1058 g H_2O. — 0.1614 g Sbst.: 20.3 ccm N (24°, 764 mm).

$C_{21}H_{26}N_4O_4$. Ber. C 63.32, H 6.53, N 14.07.
Gef. » 63.37, » 6.65, » 14.18.

Das Phenylhydrazon des Acetyl-thebaïnons wird in schwach essigsaurer Lösung erhalten und hieraus durch Kaliumcarbonatlösung gefällt. Den gelben, amorphen Niederschlag nimmt man mit reichlich Aether auf, trocknet oberflächlich durch Filtriren und engt ein. Alsbald scheidet sich das in krystallinischer Form schwer in Aether lösliche Phenylhydrazon ab, das in ca. 400 Th. Alkohol gelöst wird. Dampft man die Lösung ein, bis in der Wärme beim Reiben mit dem Glasstab Krystallisation erfolgt, so scheiden sich gelbe, wetzsteinförmige Prismen vom Schmp. 225—226° (corr.) ab.

0.1687 g Sbst.: 0.4480 g CO_2, 0.1040 g H_2O. — 0.1168 g Sbst.: 9.8 ccm N (13°, 761 mm).

$C_{26}H_{29}N_3O_3$. Ber. C 72.39, H 6.73, N 9.74.
Gef. » 72.42, » 6.86, » 9.93.

Es gelingt nicht unter den oben beim Thebaïnonoxim angegebenen Bedingungen, das Oxim des acetylirten Thebaïnons zu erhalten, vielmehr erfolgt hier gleichzeitig die Abspaltung des Acetylrestes. Das entstehende Product schmilzt bei 200—201° (corr.) und erweist sich identisch mit dem Thebaïnon-oxim.

0.1608 g Sbst.: 0.4051 g CO_2, 0.1021 g H_2O. — 0.1585 g Sbst.: 12.5 ccm N (18°, 763 mm). — 0.1844 g Sbst.: 14.0 ccm N (19°, 766 mm).

$C_{18}H_{22}N_2O_3$. Ber. C 68.79, H 7.01, N 8.94.
Gef. » 68.71, » 7.05, » 9.15, 8.80.

Thebaïnol.

Die Reduction des Ketons zum Alkohol erfolgt sehr glatt, wenn die Lösung des Thebaïnons in verdünnter Natronlauge mit Natriumamalgam geschüttelt wird. Dabei verschwindet die rothe Färbung der alkalischen Lösung. Aus dieser scheidet Kohlensäure ein farbloses, harzartiges Product ab, welches mit Aether aufgenommen wird. Der Aetherrückstand krystallisirt beim Anreiben mit Methylalkohol und starkem Abkühlen. Das Thebaïnol ist sehr leicht löslich in Methylalkohol und krystallisirt aus der concentrirten Lösung in farblosen, prismatischen Nadeln vom Schmp. 54—55°. Nach dem Schmelzen im Vacuum zeigt die wieder erstarrte Masse den Schmp. 76—78°. Dabei tritt ein geringer Gewichtsverlust (ca. 2 pCt.) ein.

0.1652 g Sbst. (im Vacuum bei 90° getrocknet): 0.4356 g CO_2, 0.1153 g H_2O.

$C_{18}H_{23}NO_3$. Ber. C 71.76, H 7.60.
Gef. » 71.91, » 7.75.

Methyl-thebaïnon.

Die Veresterung des Phenolhydroxyls im Thebaïnon lässt sich erzielen, wenn man die 20-procentige, alkoholische Lösung dieser Base in der Kälte zur ätherischen Lösung eines Ueberschusses an Diazomethan hinzugiebt. Dabei scheidet sich zunächst ein Theil des in Aether schwer löslichen Thebaïnons ab, der bei mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur unter Gasentwickelung fast völlig in Lösung geht. Die rothgefärbte, abgegossene Flüssigkeit wird eingedampft und der zurückbleibende Syrup mit Wasser verrieben, wobei Krystallisation erfolgt. Das Product stellt ein Gemisch von methylirtem und unverändertem Thebaïnon dar, die Trennung gelingt durch Eintragen in sehr verdünnte Natronlauge und Ausschütteln der alkalischen Suspension mit Aether. Letztere Lösung liefert nach dem Eindampfen das Methylthebaïnon als bald krystallisirendes Oel; aus der alkalischen, wässrigen Lösung kann durch Sättigen mit Kohlensäure und Ausziehen mit Chloroform das unverändert gebliebene Thebaïnon zurückgewonnen werden.

Das Methylthebaïnon, in 4 Th. warmem Methylalkohol gelöst, krystallisirt bei längerem Stehen der Lösung in der Kälte in ganz schwach gelbgefärbten, tafelförmigen Prismen, die bei 156^0 (corr.) schmelzen.

0.1589 g Sbst.: 0.4236 g CO_2, 0.1063 g H_2O. — 0.2426 g Sbst.: 10.1 ccm N (23^0, 762 mm). — 0.1793 g Sbst.: 0.2754 g AgJ.

$C_{19}H_{23}NO_3$.	Ber.	C 72.84,	H 7.35,	N 4.47,	OCH_3 20.29.
	Gef.	» 72.70,	» 7.43,	» 4.70,	» 19.80.

Methylthebaïnon-jodmethylat. Die Lösung von 3.3 g Thebaïnon in 10 ccm normaler Natriummethylatlösung wird mit mehr als der doppelten molekularen Menge an Jodmethyl versetzt und eine Stunde am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrt die braune, rothgefärbte, neutral reagirende Flüssigkeit beim Anreiben mit wenig Aether rasch zu einem Krystallbrei, der abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wird. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol (Löslichkeit ca. 1:55) erhält man das Jodmethylat in Blättchen, die meist sechsseitig geformt sind und bei 256^0 (corr.) schmelzen. Sie sind leicht löslich in Methylalkohol, schwer in Essigester. Die Ausbeute beträgt ca. 85 pCt. der Theorie.

0.1401 g Sbst.: 0.2700 g CO_2, 0.0723 g H_2O. — 0.1860 g Sbst.: 0.3620 g CO_2, 0.0984 g H_2O. — 0.2398 g Sbst.: 6.2 ccm N (16^0, 763 mm). — 0.1380 g Sbst.: 0.0720 g AgJ.

$C_{20}H_{26}NO_3J$.	Ber.	C 52.76,	H 5.73,	N 3.07,	J 27.91.
	Gef.	» 52.56, 53.07,	» 5.73, 5.87,	» 3.02,	» 27.99.

Das gleiche Jodmethylat wird auch aus dem mittels Diazomethan dargestellten Methylthebaïnon erhalten, wenn man dessen alkoholische Lösung mit Jodmethyl im Ueberschuss erhitzt.

0.1819 g Sbst.: 0.0943 g AgJ.

$C_{20}H_{26}NO_3J$. Ber. J 27.91. Gef. J 27.90.

Methyl-thebaïnonmethin.

Versetzt man die Lösung von 1 Th. Methylthebaïnonjodmethylat in 6 Th. Wasser mit 1 Raumtheil 30-procentiger Natronlauge, so scheidet sich das Jodmethylat unverändert ab. Beim Erwärmen erfolgt zunächst Lösung, kurz darauf trübt sich die Flüssigkeit durch Ausscheiden eines gelben Oeles. Nach 5 Minuten langem Kochen lässt man erkalten und nimmt das Oel mit Aether auf. Nach dem Eindampfen der mit Kaliumcarbonat getrockneten Lösung bleibt ein gelbes, dickflüssiges Oel zurück, das beim Anreiben mit bereits krystallisirter Substanz rasch (ohne dieses nach längerem Stehen) erstarrt. Aus einem Gemisch von 8 Th. Aether und 40 Th. Petroläther lassen sich feine, gelbe Nadeln erhalten, die unscharf gegen 60° schmelzen und beim Schmelzen im Vacuum unter schwacher Blasenbildung an Gewicht verlieren. Die auf diese Weise bei 90° getrocknete und zur Analyse verwandte Substanz zeigte den Schmp. 65—66°.

0.1590 g Sbst.: 0.4279 g CO_2, 0.1099 g H_2O. — 0.1060 g Sbst.: 4.0 ccm N (14°, 761 mm).

$C_{20}H_{25}NO_3$. Ber. C 73.39, H 7.64, N 4.28.
Gef. » 73.39, » 7.67, » 4.46.

Die Ausbeute beträgt 80—90 pCt. der Theorie.

Jodmethylat des Methyl-thebaïnonmethins. Aus der Lösung von 1 Th. der Base in 3 Th. Alkohol scheidet sich nach Zusatz von Jodmethyl bereits beim Stehen bei Zimmertemperatur das Jodmethylat krystallinisch aus. Nach 2 Stunden filtrirt man ab, löst die Substanz in der 5-fachen Menge Alkohol und giebt das doppelte Volumen Aether in der Wärme hinzu. Beim Abkühlen scheiden sich glänzende, gelbe Blättchen aus, die 1 Mol. Krystallalkohol enthalten, bei ca. 120° zu sintern beginnen und bei ca. 172° schmelzen. Der Schmelzpunkt der bei 100° getrockneten Substanz liegt bei 171—172° (corr.).

0.1420 g Sbst. (lufttrocken): 0.0658 g AgJ. — 0.1905 g Sbst.: Gewichtsverlust bei 100°: 0.0164 g.

$C_{21}H_{28}NO_3J + C_2H_5.OH$. Ber. J 24.66, $C_2H_5.OH$ 8.93.
Gef. » 25.03, » 8.60.

0.1559 g Sbst. (bei 105° getrocknet): 0.3076 g CO_2, 0.0861 g H_2O. — 0.2590 g Sbst.: 6.8 ccm N (19°, 748 mm). — 0.1608 g Sbst.: 0.0810 g AgJ.

$C_{21}H_{28}NO_3J$. Ber. C 53.74, H 5.97, N 2.98, J 27.08.
Gef. » 53.81, » 6.13, » 2.97, » 27.22.

Semicarbazon des Methyl-thebaïnonmethins. Man versetzt die Lösung von 1 g der Base in 10 ccm ca. 10-procentiger Essigsäure mit einer Lösung von 0.6 g Semicarbazidchlorhydrat und 1.2 g Natriumacetat und giebt nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur 50-proc. Kaliumcarbonatlösung bis zur alkalischen Reaction hinzu. Die ausgefällte, breiige, schwach gelb gefärbte Masse wird scharf abgesaugt, dann abgepresst und in 15 ccm Alkohol gelöst. Nach Zusatz von 30 ccm Wasser krystallisirt das Semicarbazon in schwach gelb gefärbten, länglichen, meist sechsseitigen Blättchen aus und kann weiter durch Lösen in 8 Th. Alkohol und Zusatz von 16 Th. Wasser in der Wärme umkrystallisirt werden. Die Substanz, die ein Mol. Krystallalkohol enthält, beginnt bei ca. 85° zu sintern und schmilzt bei 107—108° (corr.). Der Schmelzpunkt des getrockneten Productes liegt bei 126 - 127° (corr.).

0.5360 g Sbst.: 0.0593 g Gewichtsverlust bei 90° im Vacuum.

$C_{21}H_{28}N_4O_3 + C_2H_5.OH$. Ber. $C_2H_5.OH$ 10.70. Gef. $C_2H_5.OH$ 11.06.

0.1464 g Sbst. (getrocknet): 0.3515 g CO_2, 0.0970 g H_2O. — 0.2056 g Sbst. (getrocknet): 26.3 ccm N (24°, 764 mm).

$C_{21}H_{28}N_4O_3$. Ber. C 65.62, H 7.29, N 14.55.
Gef. » 65.48, » 7.36, » 14.43.

Das Oxim des Methyl-thebaïnonmethins wird in der Form des Chlorhydrates erhalten, wenn man die Lösung von 1 g der Base in 10 ccm ca. 10-procentiger Essigsäure mit einer Lösung von 1 g Hydroxylaminchlorhydrat und 2 g Natriumacetat in 10 ccm Wasser hinzugiebt. Nach mehrstündigem Stehen ist reichliche Abscheidung gelber Prismen erfolgt, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser (Löslichkeit ca. 1:20) bei 271—272° (corr.) schmelzen.

0.1506 g Sbst.: 0.3492 g CO_2, 0.0963 g H_2O. — 0.1908 g Sbst.: 11.9 ccm N (18°, 759 mm). — 0.2342 g Sbst.: 16.2 ccm N (26°, 759 mm). — 0.2100 g Sbst.: 0.0743 g AgCl.

$C_{20}H_{26}N_2O_3.HCl$. Ber. C 63.40, H 7.13, N 7.39, Cl 9.11.
Gef. » 63.24, » 7.10, » 7.20, 7.40, » 8.75.

Aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrates wird durch Kaliumcarbonat die Base amorph abgeschieden, sie ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und zeigt wenig Neigung zum Krystallisiren.

556. Ludwig Knorr: Thebaïnon aus Codeïnon.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 14. August 1905.)

Die in der vorhergehenden Mittheilung unter dem Namen Thebaïnon beschriebene Verbindung, welche nach der Beobachtung Pschorr's bei der Reduction des Thebaïns mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht, besitzt den Charakter eines Ketons. Wenn es gelang, die gleiche Substanz aus dem Codeïnon zu gewinnen, so konnte damit für den Ketonsauerstoff die Stellung 6 im Phenanthrenkern mit Sicherheit festgestellt werden. Ich unterwarf deshalb, einer Aufforderung meines Freundes Pschorr folgend, das Codeïnon unter denselben Versuchsbedingungen, wie sie von Pschorr für die Thebaïnongewinnung aus Thebaïn festgestellt worden waren, der Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure und konnte in der That aus der Reactionsmasse Thebaïnon isoliren. Das Codeïnon liefert die Verbindung in noch geringerer Ausbeute als das Thebaïn.

Das Thebaïnon aus Codeïnon krystallisirt aus Methylalkohol in derben, glänzenden Prismen, welche bei 115—118° schmelzen und Krystallmethylalkohol enthalten.

0.2894 g Sbst.: 0.7282 g CO_2, 0.1973 g H_2O.

$C_{18}H_{21}NO_3 + CH_3.OH$. Ber. C 68.88, H 7.56.

Gef. » 68.62, » 7.57.

Aus Wasser krystallisirt das Präparat in Blättchen, welche unscharf gegen 90° schmelzen.

Das Thebaïnon ist dem Codeïn isomer. Es entsteht aus dem Codeïnon nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{19}NO_3 + H_2 = C_{18}H_{21}NO_3,$$

ist also ein Dihydrocodeïnon.

Die bemerkenswerthen Spaltungsreactionen des Thebaïnons, welche ich gemeinschaftlich mit Pschorr studirt habe, werden in der folgenden Mittheilung beschrieben.

Hrn. Dr. H. Hörlein danke ich bestens für seine Hülfe bei diesem Versuche.

557. L. Knorr und R. Pschorr: Spaltungsproducte des Thebaïnons.

(Eingegangen am 14. August 1905.)

In Fortsetzung der gemeinsamen Arbeit über das Morphothebaïn haben wir den Abbau des Thebaïnons in basische und stickstofffreie Spaltungsproducte durchgeführt und sind dabei zu bemerkenswerthen Ergebnissen gelangt, welche sich aus der eigenthümlichen Stellung erklären, die das Thebaïnon unter den Abkömmlingen der Morphiumalkaloïde einnimmt.

Vergleicht man die aufgelöste Formel[1]) des Codeïnons (I) mit den aufgelösten Formeln des Thebaïnons (II), Morphothebaïns (III) und Thebenins (IV), die zu dem Codeïnon in so naher genetischer Beziehung stehen,

I

$$C_{14}H_4(\mathbf{H}_5)\left\{\begin{array}{l} -OCH_3 \\ >O \\ =O \\ -C_2H_4 \\ -N.CH_3 \end{array}\right.$$

Codeïnon

II

$$C_{14}H_5(\mathbf{H}_5)\left\{\begin{array}{l} -OCH_3 \\ -OH \\ =O \\ -C_2H_4 \\ -N.CH_3 \end{array}\right.$$

Thebaïnon

III

$$C_{14}H_5(\mathbf{H}_2)\left\{\begin{array}{l} -OCH_3 \\ -OH \\ -OH \\ -C_2H_4 \\ -N.CH_3 \end{array}\right.$$

Morphothebaïn

IV.

$$C_{14}H_6\left\{\begin{array}{l} -OCH_3 \\ -OH \\ -OH \\ -C_2H_4.\underset{H}{N}.CH_3 \end{array}\right.$$

Thebenin.

so erkennt man leicht, dass das Thebaïnon eine Mittelstellung zwischen dem Codeïnon einerseits, dem Morphothebaïn und Thebenin andererseits einnimmt. Es gleicht den Letzteren insofern, als es an Stelle des indifferenten Sauerstoffes der Morphiumalkaloïde ein Phenolhydroxyl trägt; andererseits unterscheidet es sich vom völlig aromatischen Thebenin und dem dihydrirten System des Morphothebaïns durch die Hydrirungsstufe, indem es sich, ebenso wie Codeïnon, Codeïn und Morphin vom hexahydrirten Phenanthrenkern ableitet.

---

[1]) Die additionellen Wasserstoffatome, welche die Hydrirungsstufe erkennen lassen, sind durch fetten Druck hervorgehoben.

Dieser Hydrirungsstufe ist es offenbar zuzuschreiben, dass wir das Methylthebaïnonmethin[1]), wie im Folgenden gezeigt wird, durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in *Oxäthyl-dimethylamin* und *Dimethyl-morphol*, also ganz analog wie das Methylmorphimethin, Thebaïn und Codeïnon, zerlegen konnten.

Beim Erhitzen des Methylthebaïnonmethins mit Natriumalkoholatlösung erhielten wir als basisches Spaltungsproduct *Aethyl-dimethylamin* und zwei Phenanthrenkörper, deren Trennung zwar durchgeführt werden konnte, die sich aber nicht völlig reinigen liessen und deshalb nicht sicher identificirt werden konnten.

Diese Spaltung erinnert an die vor längerer Zeit gemachte Beobachtung von Skraup und Wiegmann[2]), dass das Morphin beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung im Rohr Aethylmethylamin abspaltet.

Beim Erhitzen des Methylthebaïnonmethylhydroxyds endlich spaltet sich *Trimethylamin* ab, ohne dass Aethylen entweicht, wie das bekanntlich bei der Spaltung des β-Methylmorphimethinmethylhydroxyds in der Wärme der Fall ist. Das stickstofffreie Spaltungsproduct, an dem also die zwei Kohlenstoffatome des Seitenringes noch haften, konnten wir leider noch nicht krystallisirt erhalten, sodass seine nähere Charakterisirung ebenfalls noch aussteht.

Diese mannigfaltigen Ergebnisse des Thebaïnonabbaues zeigen, verglichen mit den bisher bekannten Spaltungen der Morphiumalkaloïde, wie sehr der Verlauf der Spaltungen von der Hydrirungsstufe der verschiedenen Alkaloïde abhängig ist.

Es scheint uns zweckmässig, hier eine Zusammenstellung der wichtigsten von den vielen, bei den Morphiumalkaloïden und ihren Abkömmlingen durchgeführten Abbaureactionen anzufügen, welche zugleich ein Bild von den wichtigsten Ergebnissen der Forschung auf diesem Gebiete gewährt (vergl. S. 3174—3175).

Als das interessanteste Ergebniss des Thebaïnonabbaues sehen wir das Auftreten des Oxäthyldimethylamins an, weil dadurch bewiesen wird, dass die Entstehung der Alkoholbasen nicht, wie man bisher anzunehmen berechtigt war, eine ätherartige Verknüpfung des Complexes $-C_2H_4.\dot{N}.CH_3$ mit dem Phenanthrenkern durch indifferenten Sauerstoff zur Voraussetzung hat, sondern, wie diese Thebaïnonspaltung lehrt, auch unter Lösung von Kohlenstoffbindung erfolgen kann.

---

[1]) Man vergleiche die zweite der vorhergehenden Mittheilungen (S. 3169).

[2]) Wiener Monatshefte 10, 105 [1889].

	zerlegt durch	a) basisches Spaltungsproduct	b) *N*-freies Spaltungsproduct	Literatur
Morphin	Zinkstaubdestillation	Morphidinbasen	Phenanthren	Vongerichten, Ann. d. Chem. **210**, 396, diese Berichte **34**, 767, 1162 [1901]
Morphin	alkoholische Kalilauge	Aethylmethylamin	nicht untersucht	Skraup u. Wiegmann, Wiener Monatshefte **10**, 101
α-Methylmorphimethin	Essigsäureanhydrid	Oxäthyldimethylamin	Methylmorphol (Oxymethoxy-phenanthren)	a) Knorr, diese Berichte **22**, 1113 [1889] b) O. Fischer und Vongerichten, diese Berichte **19**, 792 [1886]
β-Methylmorphimethin-methylhydroxyd	Erhitzen	Trimethylamin	Aethylen und Methylmorphenol	a) Hesse, Ann. d. Chem. **222**, 232 Knorr, diese Berichte **22**, 183 [1889] b) Vongerichten und Schrötter, diese Berichte **15**, 1488 [1882] Hesse, Ann. d. Chem. **222**, 232.
β-Methylmorphimethin-jodmethylat	alkoholisches Kali	—	Morphenol	Vongerichten, diese Berichte **34**, 2722 [1901]
α-Methylmorphimethin	Salzsäuregas	Chloräthyldimethylamin (resp. daraus Tetramethyläthylendiamin und Oxäthyldimethylamin	Morphol (Dioxyphenanthren) oder Methylmorphol	a) Knorr, diese Berichte **37**, 3495 [1904] b) Knorr, diese Berichte **27**, 1147 [1894]

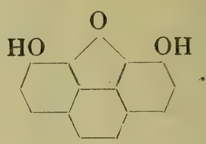
α-Methylmorphimethin	Natriumäthylat	Dimethylaminoäthyläther	Methylmorphol	Knorr, diese Berichte 37, 3493 [1904]
Codeïnon	Essigsäureanhydrid	Oxäthylmethylamin	Methoxy-dioxy-phenanthren	Knorr, diese Berichte 36, 3074 [1903]
Codeïnonjodmethylat	Alkohol	Dimethylaminoäthyläther	Methoxy-dioxy-phenanthren	Knorr, diese Berichte 37, 3499 [1904]
Dimethylapomorphimethinjodmethylat	Natronlauge	Trimethylamin	Dimethoxy-vinyl-phenanthren	Pschorr, diese Berichte 35, 4377 [1902]
Thebaïn	Essigsäureanhydrid	Oxäthylmethylamin	Thebaol (Dimethyl-oxy-phenanthren	Freund, diese Berichte 30, 1357 [1897]
Thebaïnjodmethylat	Natronlauge	Tetramethyläthylendiamin	nicht gefasst	Freund, ebenda
Thebaïnjodmethylat	Alkohol	Dimethylaminoäthyläther	Thebaol	Knorr, diese Berichte 37, 3499 [1904]
Thebeninjodmethylat	Natronlauge	Trimethylamin	Thebenol	Freund, diese Berichte 30, 1357 [1897]
Dimethebeninmethinjodmethylat	Natronlauge	Trimethylamin	Trimethoxy-vinyl-phenanthren	Pschorr u. Massaciu, diese Berichte 37, 2780 [1904]
Dimethylmorphothebaïnmethinjodmethylat	Natronlauge	Trimethylamin	Trimethoxy-vinyl-phenanthren (von obigem verschieden)	Knorr und Pschorr, diese Berichte 38, 3153 [1905]
Methylthebaïnonmethin	Essigsäureanhydrid	Oxäthyldimethylamin	Dimethylmorphol	Vergleiche diese Mittheilung von Knorr und Pschorr
Methylthebaïnonmethin	Natriumäthylat	Aethyldimethylamin	noch nicht untersucht	
Methylthebaïnonmethinmethylhydroxyd	Erhitzen	Trimethylamin	noch nicht untersucht	

Unter Berücksichtigung des bei verschiedenen Spaltungen als Nebenproduct auftretenden Dimethylamins ist demnach der Stickstoff der Morphiumalkaloïde in Form von 9 verschiedenen flüchtigen Aminbasen abgespalten worden.

Hier begegnen sich also unsere Erfahrungen mit den von Knorr auf anderen Wegen gewonnenen Ergebnissen[1]), welche es wahrscheinlich machen, dass die Hydramine als secundär gebildete Additionsproducte von primär entstehenden ungesättigten Basen aufgefasst werden müssen.

Unsere übereinstimmende Ansicht über die Constitution der Morphiumalkaloïde lässt sich demnach zur Zeit kurz in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Die drei Morphiumalkaloïde sind Abkömmlinge des 3.6-Dioxyphenanthrylenoxyds,



Im Codeïn ist eines der beiden Hydroxyle, im Thebaïn sind beide methylirt.

2. An diese drei Kerne ist der zweiwerthige Complex

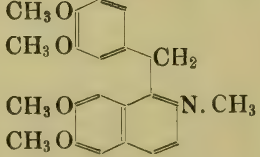
$$—C_2H_4.\dot{N}.CH_3$$

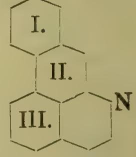
als Seitenring angegliedert. Es bleibt unbestimmt, ob das α- oder β-Kohlenstoffatom dieses Complexes

$$\begin{matrix}—N—CH_3 \\ \cdot \\ —CH.CH_3\end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix}—N.CH_3 \\ \cdot \\ —CH_2.CH_2\end{matrix}$$

am Phenanthrenkern haftet.

Ebenso sind die Haftstellen dieses Complexes noch nicht experimentell ermittelt, und es kann der Stickstoff der Morphiumalkaloïde demnach entweder in einem reducirten Chinolin- resp. Isochinolin-Ring oder in einem Pyrrolidinring stehen. Immerhin spricht die experimentell ermittelte Constitution des Papaverins (Formel I) dafür, dass auch den Morphiumalkaloïden das Skelett (Formel II) zu Grunde liegt[2]).

I. 

II. 

---

[1]) Diese Berichte 37, 3502 [1904] und die vorhergehende Abhandlung von Knorr: »Ueber synthetische Basen aus Methylmorphol und Thebaol und ihr Verhalten gegen die das Methylmorphimethin spaltenden Reagentien« (S. 3143).

[2]) Man vergleiche hierzu die von Pschorr zur Erörterung gestellte Morphinformel, diese Berichte 35, 4382 [1902], und E. Vongerichten »Ueber Morphidin«, diese Berichte 34, 1162 [1901].

3. Der Phenanthrenkern ist im Thebaïn tetrahydrirt, im Morphin und Codeïn hexahydrirt. Die sechs additionellen Wasserstoffatome des Morphins sind auf die Benzolkerne II und III vertheilt; der Kern I, an dem das Phenolhydroxyl des Morphins haftet, trägt den Charakter eines echten Benzolkernes. Der Complex $-C_2H_4.\dot{N}.CH_3$ gehört dem reducirten Theile des Phenanthrenkernes an, was sich mit Sicherheit aus dem Verlauf der Abbaureactionen entnehmen lässt.

Die Hydrirungsstufe übt, wie oben gezeigt worden ist, den grössten Einfluss auf die Leichtigkeit aus, mit der die Ablösung dieses Complexes vom Phenanthrenkern erfolgt. Die Hauptaufgabe der weiteren Morphinforschungen muss es sein, die Haftstellen des Complexes $-C_2H_4.\dot{N}.CH_3$ auf sicherer experimenteller Grundlage zu ermitteln.

Zum Schlusse lassen wir die Formeln der drei Morphiumalkaloïde soweit aufgelöst, als es auf Grund des experimentellen Materials heute möglich ist, folgen:

$$C_{14}H_4(H_6)\left\{\begin{array}{ll} -OH & (3)^{1)} \\ >O & (4 \text{ u. } 5) \\ -OH & (6) \\ -C_2H_4 & \\ -\dot{N}.CH_3 & (?) \end{array}\right. \qquad C_{14}H_4(H_6)\left\{\begin{array}{ll} -OCH_3 & (3) \\ >O & (4 \text{ u. } 5) \\ -OH & (6) \\ -C_2H_4 & \\ -\dot{N}.CH_3 & (?) \end{array}\right.$$

Morphin — Codeïn

$$C_{14}H_4(H_4)\left\{\begin{array}{ll} -OCH_3 & (3) \\ >O & (4 \text{ u. } 5) \\ -OCH_3 & (6) \\ -C_2H_4 & \\ -\dot{N}.CH_3 & (?) \end{array}\right.$$

Thebaïn.

Auch bei diesen Formeln lassen die in Klammern gesetzten additionellen Wasserstoffe die Hydrirungsstufe der einzelnen Alkaloïde erkennen.

Experimenteller Theil.

Spaltung des Methyl-thebaïnonmethins durch Essigsäureanhydrid.

10 g Methylthebaïnonmethin werden mit der 8-fachen Menge Essigsäureanhydrid 48 Stunden auf 170—180° erhitzt. Durch Eingiessen des Rohrinhalts in heisses Wasser wird das überschüssige Essigsäureanhydrid zerstört und das hierbei abgeschiedene Phenanthrenderivat

[1] Die eingeklammerten Zahlen geben die Stellung der Substituenten im Phenanthrenkern an.

nach annäherndem Neutralisiren mit Natronlauge in Aether aufgenommen. Die mit verdünnter Salzsäure und Sodalösung gewaschene Aetherlösung hinterlässt nach dem Trocknen mit Pottasche und Entfärben mit Thierkohle den Phenanthrenkörper als Oel. Dieses wird entweder durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf oder Rectification im Vacuum gereinigt. Bei 250—252° und 25 mm Druck geht die Substanz als ein hellgelbes Oel über, das allmählich erstarrt. Aus der Lösung in 3 Theilen 90-procentigem Alkohol krystallisirt die Verbindung beim Abkühlen in farblosen, glänzenden Blättchen aus, die sich als Dimethyl-morphol erwiesen. Sie zeigen den Schmp. 43—44°.

0.1698 g Sbst.: 0.5027 g CO_2, 0.0918 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_2$. Ber. C 80.67, H 5.88.

Gef. » 80.74, » 6.01.

Zur weiteren Identificirung wurde das so erhaltene Präparat in das Pikrat (Schmp. 105°) und in das charakteristische Dibromid (Schmp. 123°) übergeführt. Beide Derivate erwiesen sich mit den aus synthetischem Dimethylmorphol erhaltenen Vergleichspräparaten identisch.

Analyse des Dibromids:

0.1808 g Sbst.: 0.1710 g AgBr.

$C_{16}H_{12}Br_2O_2$. Ber. Br 40.40. Gef. Br 40.25.

Das in der sauren, wässrigen Lösung enthaltene basische Spaltungsproduct wurde nach dem Uebersättigen mit Natronlauge überdestillirt und in titrirter Salzsäure aufgefangen. Es konnte so in bequemer Weise ermittelt werden, dass die Spaltung zu ca. 75—80 pCt. vor sich gegangen war. Die übergegangene Base erwies sich als Oxäthyl-dimethylamin. Beim Versetzen ihrer salzsauren Lösung mit Goldchlorid fiel zunächst eine sehr geringe Menge einer schwer löslichen Verunreinigung aus, von der abfiltrirt wurde. Das Filtrat liess sich denn ohne Zersetzung auf freier Flamme einengen, und beim Erkalten der concentrirten Lösung krystallisirte das charakteristische Aurat in den bekannten, centimeterlangen, feinen Nadeln vom Schmp. 197°.

0.2639 g Sbst.: 0.1213 g Au.

$C_4H_{11}NO.HAuCl_4$. Ber. Au 45.92. Gef. Au 45.97.

Spaltung des Methyl-thebaïnonmethins durch Natriumäthylat-Lösung.

3.3 g Methinbase (1 Mol.) wurden mit der Lösung von 0.25 g Natrium in 25 ccm absolutem Alkohol 6 Stunden auf 150—160° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde in sehr verdünnte Schwefelsäure eingegossen und der harzig abgeschiedene Phenanthrenkörper mit Aether gesammelt. Die mit Chlorcalcium getrocknete Aetherlösung hinterliess 0.3 g

eines Oeles, das sich mit Natronlauge in einen alkalilöslichen und einen alkaliunlöslichen Bestandtheil zerlegen liess. Beide Substanzen zeigen keine Neigung zum Krystallisiren. Die erhaltenen geringen Materialmengen haben bisher eine weitere Reinigung nicht gestattet.

Die vom Phenanthrenkörper befreite, wässrig-alkoholische Mutterlauge wurde mit Natronlauge übersättigt und destillirt. Mit den Wasserdämpfen ging ein sehr leicht flüchtiges Amin in 20 pCt. der theoretischen Ausbeute über. Durch längeres Erhitzen liess sich die Ausbeute an dieser Aminbase nicht steigern.

Die Hauptmenge der Methinbase ist demnach in anderer Weise verändert worden. Wir erhielten dementsprechend in reichlicher Menge ein auf der alkalischen Flüssigkeit als dickes Oel schwimmendes Nebenproduct, in welchem kein Methylthebaïnonmethin mehr nachzuweisen war. Diese basische Substanz unterscheidet sich von der Methinbase durch ihre Schwerlöslichkeit in Aether. Sie kann sehr gut durch Ausschütteln mit Essigester isolirt werden, besitzt aber schlechte Eigenschaften und wurde deshalb bis jetzt nicht weiter untersucht.

Das übergegangene flüchtige Amin erwies sich als Aethyl-dimethylamin. Es wurde als Aurat identificirt. Dieses ist in heissem Wasser leicht, in kaltem nur mässig löslich und krystallisirt ähnlich dem Trimethylaminaurat in farren- und moos-artigen Gebilden vom Schmp. ca. 220°.

Da alle Fractionen des Aurates denselben Schmelzpunkt zeigen, so ist die flüchtige Base als einheitliches Product anzusehen.

0.2111 g Sbst.: 0.1161 g Au. — 0.2425 g Sbst.: 0.1165 g Au.

$C_4H_{11}N.HAuCl_4$. Ber. Au 47.75. Gef. Au 48.07, 48.00.

Die Ergebnisse der Analyse weisen auf Aethyldimethylamin hin. Wir stellten deshalb zum Vergleich nach der vortrefflichen Vorschrift Eschweiler's[1]) durch Methylirung von Aethylamin mit Formaldehyd das von ihm bereits beschriebene Aethyldimethylamin dar und bereiteten daraus das unseres Wissens noch unbekannte Aurat, das sich sowohl in der charakteristischen Krystallform, als auch durch den Schmp. 220° mit dem aus Thebaïnon erhaltenen Präparat identisch erwies.

Analyse des Vergleichspräparates:

0.1970 g Sbst.. 0.0945 g Au.

$C_4H_{11}N.HAuCl_4$. Ber. Au 47.75. Gef. Au 47.97.

Skraup und Wiegmann[2]) haben in einer kurzen Notiz aus dem Jahre 1889 das Aethyldimethylamin bereits als Spaltungsproduct des Codeïnjodmethylates flüchtig erwähnt. Sie erhielten die Base durch

---

[1]) Patentanmeldung zum D. R.-P. 80520 (17. December 1893).

[2]) Wiener Monatshefte 10, 732 [1889].

Erhitzen von Codeïnjodmethylat mit alkoholischer Kalilösung neben etwas Trimethylamin. Doch haben sie die als Aethyldimethylamin angesprochene Base nicht näher charakterisirt, auch gaben sie keine analytischen Belege an, sondern begnügten sich mit dem Satz: »Durch fractionelles Krystallisiren der Platinsalze ist die Trennung beider Basen (Trimethylamin und Aethyldimethylamin) leicht ausführbar, und erhält man das Chloroplatinat der Letztgenannten hierbei in dicken Octaëdern, die in Wasser sehr leicht, schwierig in Alkohol löslich sind und bei 193° schmelzen.«

Wir vermuthen, dass Skraup und Wiegmann kein Aethyldimethylamin in Händen gehabt haben, denn das von uns zum Vergleich dargestellte Chloroplatinat dieser Base krystallisirt aus Weingeist in feinen Nadeln, die sich erst gegen 240° zersetzen.

0.1790 g Sbst.: 0.0628 g Pt.

$(C_4H_{11}N)_2.H_2PtCl_6$. Ber. Pt 35.07. Gef. Pt 35.09.

Zerlegung des Methylthebaïnonmethin-methylhydroxyds in der Wärme.

4.7 g bei 120° getrocknetes Methylthebaïnonmethinjodmethylat ($^1/_{100}$ Mol.) wurden in wässriger Lösung mit überschüssigem Silberoxyd entjodet und die Lösung der Ammoniumbase im Destillirkolben eingedampft. Bei starker Concentration beginnt eine kräftige Entwickelung von Trimethylamin, das in einer mit titrirter Salzsäure beschickten Volhard'schen Vorlage aufgefangen wurde. Der Kolbeninhalt wurde zum Schluss so lange im Schwefelsäurebade auf 150—160° erhitzt, als eine Blasenentwickelung zu bemerken war, und die letzten Reste der flüchtigen Base durch einen langsamen Luftstrom in die Salzsäure übergetrieben. Es wurden auf diese Weise 65—70 pCt. der Theorie an flüchtigem Amin erhalten. Dasselbe erwies sich als reines Trimethylamin und wurde in Form seines charakteristischen Aurats vom Zersetzungspunkt 253° identificirt.

0.2540 g Sbst.: 0.1262 g Au.

$C_3H_9N.HAuCl_4$. Ber. Au 49.42. Gef. Au 49.68.

Eine Entwickelung von Aethylen (wie sie bei der analogen Spaltung des Methylmorphimethinmethylhydroxyds eintritt) war nicht zu beobachten. Es ist in Folge dessen anzunehmen, dass das stickstofffreie Spaltungsproduct ein Vinylphenanthrenderivat sein wird. Zu seiner Gewinnung wurde der Kolbenrückstand in viel Aether oder besser in Essigester aufgenommen, die erhaltene Lösung mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Abtreiben des Essigesters hinterblieb der Phenanthrenkörper in Form eines Oeles, das bis jetzt noch nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Auch die Carbonylgruppe des Thebaïnons scheint in dem Spaltungsproduct noch vorhanden zu sein, da dasselbe ein (amorphes) Phenylhydrazon und Semicarbazon liefert.

Analyse des Phenylhydrazons:

0.1069 g Sbst.: 0.3042 g CO_2, 0.0588 g H_2O.

$C_{24}H_{24}O_2N_2$. Ber. C 77.42, H 6.46.

Gef. » 77.61, » 6.11.

Den HHrn. Dr. H. Hörlein und Dr. H. Müller, die uns bei diesen Versuchen auf's beste unterstützt haben, sprechen wir auch an dieser Stelle herzlichen Dank aus.

558. G. Schroeter: Ueber β-Amino-tricarballylsäuren.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 12. August 1905.)

Während den meisten, in den Organismen sich vorfindenden α-Oxysäuren — wie Glykolsäure, Milchsäure, Aepfelsäure, α-Oxyglutarsäure — α-Aminosäuren entsprechen, welche, wie Glykocoll, Alanin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Bestandtheile des Eiweisses oder seiner Zerfallproducte sind, ist die Aminosäure, welche der in den Pflanzensäften so reichlich auftretenden Citronensäure entpricht, die β-Aminotricarballylsäure, bisher unbekannt geblieben.

In Gemeinschaft mit C. Kirnberger habe ich vor einigen Jahren[1] gezeigt, dass Anilacetondicarbonsäureester sich mit Blausäure leicht zu dem Nitril der β-Anilinotricarballyldiäthylestersäure verbindet; dieses Nitril wird durch concentrirte Schwefelsäure zunächst unter Wasseraufnahme in das Amid, alsbald aber durch Alkoholabspaltung in den β-Anilinotricarballylimidsäureäthylester übergeführt:

$$C_2H_5O.CO.CH_2.C\begin{matrix}\nearrow N.C_6H_5 \\ \searrow CH_2.COOC_2H_5\end{matrix} \xrightarrow{HCN}$$

$$C_2H_5O.CO.CH_2.C(NH.C_6H_5)\begin{matrix}\nearrow CN \\ \searrow CH_2.COOC_2H_5\end{matrix} \xrightarrow{H_2O}$$

$$C_2H_5O.CO.CH_2.C(NH.C_6H_5)\begin{matrix}\nearrow CO.NH_2 \\ \searrow CH_2.COOC_2H_5\end{matrix} \longrightarrow$$

$$C_2H_5O.CO.CH_2.C(NH.C_6H_5)\begin{matrix}\nearrow CO.NH \\ \searrow CH_2.CO\end{matrix}.$$

Die Verseifung der Imidsäure zur freien Anilinotricarballylsäure gelang uns zunächst nicht.

[1]) Diese Berichte 35, 2081 [1902].

Mit Hrn R. Schwamborn habe ich diese Untersuchung wieder aufgenommen. Wir fanden, dass der β-Anilinotricarballylimidsäureester durch längeres Kochen mit nicht zu verdünnter Natronlauge ganz glatt in die β-Anilinotricarballylsäure übergeführt wird:

$$C_2H_5O.CO.CH_2.C(NH.C_6H_5)<\begin{matrix}CO.NH\\ CH_2.CO\end{matrix} \xrightarrow{NaOH}$$

$$HO.CO.CH_2.C(NH.C_6H_5)<\begin{matrix}COOH\\ CH_2.COOH\end{matrix}.$$

Verseift man dagegen mit verdünnter Salzsäure, so tritt schon nach ganz kurzer Zeit eine überraschende Spaltung ein; es entsteht glatt Anilinchlorhydrat und Aconitimidsäure:

$$C_2H_5O.CO.CH_2.C(NH.C_6H_5)<\begin{matrix}CO.NH\\ CH_2.CO\end{matrix} \xrightarrow[H_2O]{HCl}$$

$$HO.CO.CH_2.C\lessgtr\begin{matrix}CO.NH\\ CH.CO\end{matrix} + C_6H_5.NH_2, HCl + C_2H_5.OH.$$

Die gleiche, überall fast quantitativ erfolgende Reactionsfolge haben wir mit Phenetidin, Acetondicarbonsäureester und Blausäure etc. erzielt: Phenetidilacetondicarbonester, β-Phenetidinotricarballyldiestersäurenitril, Phenetidinotricarballyldiestersäureamid, Phenetidinotricarballylimidsäureester, welcher mit Natronlauge β-Phenetidinotricarballylsäure, mit Salzsäure Phenetidin und Aconitimidsäure ergiebt. In Gemeinschaft mit Hrn. C. Stassen habe ich sodann *o*-, *m*- und *p*-Toluidin mit demselben Erfolge in die Reactionen eingeführt; auch haben wir einige Versuche zur Darstellung der einfachsten Aminotricarballylsäure gemacht, indem wir einmal auf Acetondicarbonsäureester ein Mol.-Gew. flüssiges Ammoniak und dann Blausäure, andererseits auf das *symm.* Citrodiäthylestersäurenitril (s. die folgende Abhandlung) ein Mol.-Gew. flüssiges Ammoniak einwirken liessen. Durch alkalische Verseifung der erhaltenen Producte erhielten wir die Tricarbonsäure, die wir indessen bisher nur in Form ihrer Schwermetallsalze isolirt haben.

Der unter dem Einfluss von Mineralsäuren überaus leicht erfolgende Zerfall der β-Anilinotricarballylsäureimide in Aniline und Aconitimidsäure, welche durch Alkalien leicht zu Aconitsäure verseift wird, legt den Gedanken nahe, dass die in den Pflanzensäften bekanntlich sehr verbreitete Aconitsäure ihre Bildung zum Theil ebenfalls einem Zerfall zunächst vorhandener β-Aminotricarballylsäuren verdankt. Indessen ist zu bemerken, dass die freie Anilinotricarballylsäure durch Säuren weit schwerer gespalten wird als die Imidsäure: nach $1^1/_2$-stündigem Kochen mit ca. 10-procentiger Salzsäure waren erst ca. 30 pCt. des Anilins abgespalten; der Imidring erleichtert also

diese Abspaltung. Es liegen jedoch Anzeichen dafür vor, dass die Steigerung der Basicität des Aminorestes auch die Spaltbarkeit steigert[1]).

Die eigenartige Bindung, in der sich nach dem Gesagten der Phenetidinrest in der Phenetidinotricarballylsäure und ihren Derivaten befindet, liess mir eine Prüfung der physiologischen Eigenschaften dieser Producte wünschenswerth erscheinen.

Die von dem Laboratorium der Elberfelder Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. mit dankenswerther Bereitwilligkeit übernommene Untersuchung ergab nach dem mir vorliegenden Bericht Folgendes:

β-Phenetidinotricarballylimidsäureäthylester: 0.5 g erzeugt keine nennenswerthe Temperaturerniedrigung bei der Katze, ist aber für ein 1880 g schweres Thier schon tödtlich unter Cyanose- und Lähmungs-Erscheinungen.

β-Phenetidinotricarballylsäure: Temperatur bleibt unbeeinflusst. Ist trotzdem ebenso giftig wie das erste Präparat, 0.5 g ist die Dosis letalis für eine 2420 g schwere Katze.

β-Phenetidinotricarballylimidsäure: scheint etwas weniger giftig zu sein, wirkt ebenfalls nicht antipyretisch.

Experimenteller Theil.

I. Verseifung des β-Anilino-tricarballylimidsäure-äthylesters.

(Bearbeitet in Gemeinschaft mit R. Schwamborn und C. Stassen.)

a) β-Anilino-tricarballylsäure: Der nach den Angaben von G. Schroeter und C. Kirnberger (diese Berichte 35, 2082 [1902]) leicht darstellbare Anilinotricarballylimidsäureäthylester wird (vergl. l. c.) durch wässrige oder alkoholische Alkalien schon in der Kälte sofort zur β-Anilinotricarballylimidsäure verseift. Sehr viel widerstandsfähiger als die Carboxäthylgruppe ist die Imidgruppe; es gelingt jedoch, auch diese Gruppe glatt zu verseifen und die β-Anilinotricarballylsäure darzustellen, wenn man nach folgender Vorschrift verfährt:

5 g Imidester werden mit 25 ccm ca. 12-procentiger Natronlauge etwa 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann zur vollständigen Entfernung des Ammoniaks kurze Zeit in offener Schale auf dem Wasserbade eingedampft; die ev. filtrirte Lösung wird abgekühlt und vorsichtig mit ca. 12 ccm 25 procentiger Salzsäure versetzt. Nimmt man weniger Salzsäure, so fällt neben der Säure ein Mononatriumsalz, $NaOOC.CH_2.C(NH.C_6H_5)(CH_2.COOH)_2$ aus; fügt man aber mehr Salzsäure hinzu, so scheidet sich nur wenig oder gar keine Säure ab, offenbar in Folge von Salzbildung mit der Anilinogruppe. Die Säure fällt als krystallinisches Pulver nieder: aus 5 g Imidester erhält man 3.8 g β-Anilinotricarballylsäure. Ein kleiner Theil des Imids zersetzt

[1]) Die Phenetidinosäure scheint sich glatter zu spalten als die Anilinosäure.

sich unter Abspaltung von Anilin — ein Zerfall, der begünstigt zu werden scheint, wenn man verdünntere Lauge zur Verseifung verwendet.

Die β-Anilinotricarballylsäure krystallisirt aus heissem Wasser, in welchem sie ziemlich schwer löslich ist, mit 1 Mol. Wasser, welches beim Erhitzen auf 90° unter vermindertem Druck entweicht:

0.3211 g Sbst. verloren 0.0204 g H_2O.

Ber. H_2O 6.31. Gef. H_2O 6.35.

Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 161—162°, die wasserfreie bei 169° unter Zersetzung; Erstere wurde analysirt:

0.1930 g Sbst.: 0.3579 g CO_2, 0.0961 g H_2O. — 0.4826 g Sbst.: 21.4 ccm N (18°, 768 mm).

$C_{12}H_{13}O_6N + H_2O$. Ber. C 50.52, H 5.26, N 4.91.
Gef. » 50.58, » 5.52, » 5.18.

Die Säure titrirt sich nicht scharf dreibasisch, nur in concentrirter Lösung verbraucht man bei Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator nahezu die auf 3 Mol. NaOH berechnete Menge Lauge.

1.4216 g Sbst. brauchten bis zur deutlichen Röthung 14.5 ccm $^n/_1$-Natronlauge.

Ber. 3 Mol. NaOH. Gef. 2.88 Mol. NaOH.

In verdünnter Lösung sind die Neutralsalze starker Hydrolyse unterworfen[1]). Die concentrirte Natriumsalzlösung giebt Niederschläge mit Silber-, Blei-, Cadmium-, Kupfer-, Baryum-, Calcium-, Wismuth-, Quecksilberoxydul- und Eisenoxyd-Lösungen. Das Calciumsalz fällt erst beim Anwärmen aus, auch das Baryumsalz vermehrt und verändert sich beim Kochen. Die Analysen, z. B. des Baryum- und Silber-Salzes ergaben z. Th. Werthe, die zwischen 2 und 3 Aequivalenten des Metalles schwankten. Offenbar ist die Acidität der dritten Carboxylgruppe z. Th. durch die Anilinogruppe intramolekular abgesättigt.

Beim Kochen mit Salzsäure spaltet die Säure Anilin ab, indem sie wahrscheinlich in Aconitsäure übergeht; diese Spaltung scheint indessen nur sehr träge und unvollständig zu verlaufen; so erhielten wir in einem Falle folgendes Resultat:

Als 2 g Säure mit 10 ccm 10-procentiger Salzsäure $1^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler gekocht wurden, fiel nach Absättigung der Salzsäure und Abkühlen ein Theil der Säure unverändert wieder aus; die stark alkalisirte Lösung gab an Aether ca. 0.2 g Anilin ab (als Chlorhydrat bestimmt). Hiernach wären etwa 30 pCt. der Säure gespalten worden.

b) Aconit-imidsäure, $\begin{matrix} HOOC.CH_2.C - CO \\ \ddot{C}H.CO \end{matrix} > NH$: Kocht man 10 g Anilinotricarballylimidsäureester mit ca. 35 ccm $^2/_1$-*n*. Salzsäure am Rückflusskühler, so löst sich der Ester nach kurzer Zeit auf, und nach etwa einstündigem Kochen ist die Reaction: Verseifung der Carboxäthylgruppe und Abspaltung der Anilinogruppe, beendigt. Durch Abkühlen der Lösung mit Eis kann man 2.2 g fast reine Aconitimidsäure zur Abscheidung bringen, weitere

[1]) Mit Lakmus titrirt sich die Säure in verdünnterer Lösung zweibasisch

3 g weniger reine Säure werden durch 8—10-maliges Ausäthern der Lösung entzogen. Die Lösung wurde darauf alkalisch gemacht und wiederum ausgeäthert; der getrocknete Aetherauszug gab mit Salzsäure 4.2 g Anilinchlorhydrat (Theorie 4.7 g). Die Spaltung ist also fast quantitativ nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{16}O_4N_2 + HCl + H_2O = C_6H_5O_4N + C_6H_5.NH_3Cl + C_2H_5.OH$$

verlaufen.

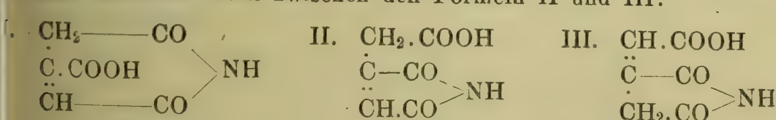
Die Aconit-imidsäure ist in trocknem Zustande sehr schwer löslich in Aether, Chloroform, Benzol, löslich in Essigester und in Wasser; aus heissem Wasser lässt sie sich bequem umkrystallisiren, nach mehrmaliger Krystallisation steigert sich der Schmelzpunkt der Säure auf 191°, beim Schmelzen findet starke Gasentwickelung statt (wahrscheinlich Kohlensäure). Die Säure scheint Krystallwasser zu enthalten, das leicht entweicht. Mit Natronlauge und Phenolphtaleïn titrirt sie sich mehr als einbasisch, indem offenbar auch die Imidogruppe schwache Acidität besitzt; dagegen titrirt sich die Säure scharf einbasisch, wenn man die Lösung mit Kaliumjodid-jodat versetzt und das ausgeschiedene Jod mit $^n/_{10}$-Thiosulfat bestimmt. Die Analysen der reinen, trocknen Säure ergaben:

0.1632 g Sbst.: 0.2770 g CO_2, 0.0503 g H_2O. — 0.4074 g Sbst.: 33.1 ccm N (27.5°, 760 mm).

$C_6H_5O_4N$.	Ber. C 46.45,	H 3.22,	N 9.03.
	Gef. » 46.30,	» 3.42,	» 8.94.

Die mit Ammoniak (und Lakmus) neutralisirte Lösung der Säure giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag, dessen Analysen nahezu auf ein Disilbersalz, $C_6H_3O_4NAg_2$, stimmen. Durch Kochen mit Natronlauge wird die Aconitimidsäure unter Ammoniakabspaltung zu Aconitsäure verseift, welche der angesäuerten Lösung durch 6—8-maliges Ausäthern entzogen und durch Schmelzpunkt, Titration und Analyse des Trisilbersalzes identificirt wurde.

Unsere Aconitimidsäure ist isomer mit der Citrazinsäure (I), welche Hofmann und Behrmann[1]) aus den Amiden der Citronensäure mit concentrirten Mineralsäuren erhalten haben, und die man auch als *symmetrische Aconitimidsäure* bezeichnen könnte; unsere Säure wäre dementsprechend *asymm. Aconitimidsäure* zu benennen; für sie bleibt indessen noch die Wahl zwischen den Formeln II und III:



Citrazinsäure. *asymm.* Aconitimidsäuren.

[1]) Diese Berichte 17, 2687 [1884].

II erscheint mir als die stabilere, dem Citraconimid entsprechende Form wahrscheinlicher. Der Beweis für diese Formel wäre erbracht, falls es gelänge, die Säure in ein Lacton der Formel

$$\begin{array}{l} CO.CH_2.CH.CO \\ O\text{———}CH.CO \end{array}\!\!>NH$$

umzulagern. Wir sind mit der näheren Untersuchung der Säure noch beschäftigt. Versucht haben wir bereits, das Anilinobrenzweinsäureimid (vergl. Schroeter und Kirnberger, diese Berichte 35, 2078 [1902]) in analoger Weise durch Kochen mit Salzsäure in Anilin und das bekannte[2]) Citraconimid zu spalten:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.NH.C(CH_3).CO \\ \quad\quad\quad CH_2\text{——}CO \end{array}\!\!>NH \longrightarrow C_6H_5.NH_2 + \begin{array}{l} CH_3.C.CO \\ \quad\quad C.CO \end{array}\!\!>NH.$$

In der That spaltet sich auch, wenn gleich träge, aus dem Anilinobrenzweinsäureimid beim Kochen mit Salzsäure Anilin ab; dieses scheint indessen z. Th. mit dem Citraconimid zu reagiren unter Bildung von Citraconanil; aus 5 g Anilinbrenzweinsäureimid erhielten wir 1 g Citraconanil (lange Nadeln, Schmp. 98°) und 0.5 g eines Körpers vom Schmp. 145°, den wir nicht näher untersucht haben.

II. Producte aus Phenetidin, Aceton-dicarbonsäureester und Blausäure.

(Bearbeitet in Gemeinschaft mit R. Schwamborn.)

a) Phenetidil-acetondicarbonsäureester, $C_2H_5O[4].C_6H_4.N:C(CH_2.COOC_2H_5)_2$. Aequimolekulare Mengen Acetondicarbonsäureester und Phenetidin setzen sich bei ca. 2-tägigem Stehen unter Wasserabscheidung fast quantitativ zum vorbenannten Ester um, der durch Verreiben der Krystallmasse mit etwas Petroläther und Absaugen für die weitere Verarbeitung genügend gereinigt werden konnte. Phenetidilacetondicarbonsäureester ist in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol leicht, in Petroläther in der Kälte schwer löslich; aus Petroläther umkrystallisirt, bildet er schöne, durchsichtige Prismen vom Schmp. 57°:

0.2847 g Sbst.: 0.6621 g CO_2, 0.1896 g H_2O. — 0.6200 g Sbst.: 24.6 ccm N (19°, 765 mm).

$C_{17}H_{23}O_5N$.	Ber. C 63.55,	H 7.16,	N 4.36.
	Gef. » 63.43,	» 7.39,	» 4.56.

b) β-Phenetidino-tricarballyl-diäthylestersäureamid,

$$C_2H_5O.C_6H_4.NH.C\begin{cases} CH_2.COOC_2H_5 \\ CO.NH_2 \\ CH_2.COOC_2H_5 \end{cases}.$$

Phenetidilacetondicarbonsäureester löst sich leicht in absoluter Blausäure; die Lösung hinterlässt nach 2—3-tägigem Stehen und Abdestilliren

[2]) Ciamician und Dennstedt, Gazz. chim. 12, 501.

der überschüssigen Blausäure β-Phenetidino-tricarballyl-estersäurenitril als nicht erstarrendes Oel. Wird Letzteres in der 4—5-fachen Menge concentrirter Schwefelsäure vorsichtig aufgelöst und die Lösung nach kurzem Verweilen auf Eis gegossen, so fällt beim Neutralisiren der sauren Lösung mit Ammoniak eine weisse Masse von Syrupconsistenz aus, die erst nach mehrmaligem Umfällen und Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser, Chloroform oder Benzol und Petroläther rein und krystallinisch wird. Schmp. 77°. Dies ist das β-Phenetidinotricarballyldiäthylestersäureamid, welches sich nach dem Schema:

$$\begin{array}{l} C_2H_5O.C_6H_4.N \\ \qquad\quad \ddot{} \\ \qquad C(CH_2.COOC_2H_5)_2 \end{array} \xrightarrow{HCN} \begin{array}{l} C_2H_5O.C_6H_4.NH \\ \qquad\qquad\quad \dot{} \\ NC.C(CH_2.COOC_2H_5)_2 \end{array}$$

$$\xrightarrow{H_2O} \begin{array}{l} C_2H_5O.C_6H_4.NH \\ \qquad\qquad\quad \dot{} \\ NH_2.CO.C(CH_2.COOC_2H_5)_2 \end{array}$$

gebildet hat.

0.1685 g Sbst.: 0.3639 g CO_2, 0.1078 g H_2O. — 0.4151 g Sbst.: 27.2 ccm N (14°, 762 mm).

$C_{18}H_{26}O_6N_2$. Ber. C 59.02, H 7.10, N 7.65.
Gef. » 58.90, » 7.11, » 7.73.

c) β-Phenetidino-tricarballylimid-säureäthylester,

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad CH_2.COOC_2H_5 \\ C_2H_5O.C_6H_4.NH.\dot{C}\text{——}CO \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \dot{C}H_2.CO \end{array}\!\!>NH \;.$$

Lässt man die Lösung des Nitrils in der concentrirten Schwefelsäure mehrere Tage stehen, so spaltet das erst gebildete Amid Alkohol ab, und es fällt beim Verdünnen aus der sauren Lösung der β-Phenetidinotricarballylimidsäureäthylester aus, aber nur unvollständig; erst durch Neutralisation der Schwefelsäure wird die Fällung eine vollständige, und man erhält den Imidester in guter Ausbeute. Er ist leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwer löslich in Aether, Benzol, Alkohol und Wasser; aus heissem Alkohol erscheint er in schönen Krystallen vom Schmp. 133—134°.

0.2270 g Sbst.: 0.4991 g CO_2, 0.1292 g H_2O. — 0.5170 g Sbst.: 40.2 ccm N (23°, 763.5 mm).

$C_{16}H_{20}O_5N_2$. Ber. C 60.00, H 6.25, N 8.75.
Gef. » 59.97, » 6.32, » 8.81.

Der Ester ist ein Analogon des von Schroeter und Kirnberger (l. c.) beschriebenen Anilinotricarballylimidsäureesters; er ist zugleich Base und Säure, nur erscheinen die basischen Eigenschaften im Vergleich zum Anilinoproduct etwas verstärkt. Die Lösung in

Natronlauge lässt nach einigem Stehen bei vorsichtigem Ansäuern die β-Phenetidino-tricarballylimidsäure,

$$HOOC.CH_2.C(NH.C_6H_4.OC_2H_5)<^{CH_2.CO}_{CO\ .\ NH},$$

fallen, welche, aus Wasser umkrystallisirt, bei 153° unter Zersetzung schmilzt und deren Formel durch eine Titration und eine Stickstoffbestimmung erwiesen wurde.

0.0823 g Sbst. brauchten 2.8 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge. — 0.1631 g Sbst.: 13.4 ccm N (15°, 758 mm).

$C_{14}H_{16}O_5N_2$. Ber. NaOH 13.7, N 9.58.
Gef. » 13.6, » 9.59.

Das Dinatriumsalz dieser Säure:

$$NaOOC.CH_2.C(NH.C_6H_4.OC_2H_5)<^{CH_2.CO}_{CO\ .\ NNa},$$

erhält man, wenn die alkoholische Lösung des Imidsäureesters mit 2 Mol. $NaOC_2H_5$ versetzt wird, als weissen, alkoholunlöslichen Niederschlag; also auch hier tritt eine vollkommene Analogie mit dem Anilinoimidester zu Tage (vergl. Schroeter und Kirnberger, l. c.).

d) β-Phenetidino-tricarballylsäure,

$$\frac{HOCO.CH_2}{HOCO.CH_2}>C<\frac{NH.C_6H_4.OC_2H_5}{COOH},$$

5 g β-Phenetidinotricarballylimidsäureester wurden mit 25 ccm $^2/_1$-*n*. Natronlauge bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung gekocht; dabei spaltet sich, analog wie beim Anilinoproduct (s. oben), etwas Phenetidin (ca. 0.5 g) ab. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fällt alsbald die Phenetidinotricarballylsäure als krystallinischer Niederschlag aus. Ausbeute 3 g. Die Säure krystallisirt aus Wasser in wohlausgebildeten, kleinen Würfeln mit 2 Mol. Krystallwasser und schmilzt bei 121—122° unter Zersetzung. Zur Bestimmung des Wassers wird die Säure 8—10 Stunden unter vermindertem Druck auf 55° erhitzt.

0.2303 g Sbst.: 0.0239 g H_2O.

$C_{14}H_{17}O_7N + 2H_2O$. Ber. H_2O 10.37. Gef. H_2O 10.36.

0.2528 g Sbst.: 0.4482 g CO_2, 0.1385 g H_2O. — 0.2095 g Sbst.: 7.6 ccm N (19°, 760 mm).

$C_{14}H_{17}O_7N + 2H_2O$. Ber. C 48.41, H 6.05, N 4.03.
Gef. » 48.35, » 6.08, » 4.15.

Bezüglich der Salzbildung verhält sich die Phenetidinotricarballylsäure ganz analog wie die Anilinosäure (s. oben).

e) Spaltung des Phenetidino-tricarballylimid-säureesters in Phenetidin und Aconitimidsäure. 10 g Imidester wurden mit 35 ccm $^2/_1$-*n*. Salzsäure 1 Stunde gekocht. Durch Ausäthern der sauren

Lösung wurden 4.5 g Aconitimidsäure, durch Ausäthern der alkalisch gemachten Lösung 4.1 g Phenetidin erhalten; die Spaltung verläuft also nach der Gleichung:

$$C_{16}H_{20}O_5N_2 + HCl + H_2O = C_6H_5O_4N + C_2H_5.OH + C_8H_{11}ON.HCl.$$

Um die Gesetzmässigkeit der beschriebenen Reactionen an weiterem Material zu prüfen, hat Hr. C. Stassen *o*-, *m*- und *p*-Toluidin mit Acetondicarbonsäureester, Blausäure etc. condensirt und auch hier dieselben Erscheinungen wiedergefunden. Die nachfolgende Tabelle verzeichnet die Schmelzpunkte der dargestellten Producte.

	o-	*m*-	*p*-
Toluidilacetondicarbonsäureester . .	78°	59°	52°
β-Toluidinotricarballyldiäthylestersäureamide	141—142°	104°	79—80°
β-Toluidinotricarballylimidsäureäthylester	90.5—91.5°	135—136°	208—209°

Der *m*-Toluidinotricarballylimidsäureester wurde mit Natronlauge zur *m*-Toluidino-tricarballylsäure, Schmp. 152° unter Zersetzung, verseift, durch Kochen mit Salzsäure in *m*-Toluidin und Aconitimidsäure gespalten, welche z. Th. aus der abgekühlten, sauren Lösung auskrystallisirte, z. Th. ausgeäthert wurde.

Zum Zwecke der Darstellung der einfachsten β-Aminotricarballylsäure wurde das aus Ammoniak, Acetondicarbonsäureester und Blausäure hergestellte Nitril in kalte, concentrirte Schwefelsäure eingetragen, die Lösung nach 12-stündigem Stehen mit Eis verdünnt, alkalisch gemacht und bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung gekocht. Die von Sulfat vollkommen befreite, neutrale Lösung gab Niederschläge mit Baryum-, Kupfer- und Silber-Lösungen. Das Silbersalz hatte einen Silbergehalt von 59.33 pCt.; das Disilbersalz der β-Aminotricarballylsäure verlangt 53.31 pCt., das Trisilbersalz 63.29 pCt. Silber. Auch bei den Silbersalzfällungen aus den Anilinotricarballylsäuren (s. oben) erhielten wir stets Werthe, die zwischen denjenigen für das Di- und Tri-Silbersalz lagen.

Wir werden mit der Isolirung der freien Aminotricarballylsäure, sowie der Alkylamino- und Dialkylamino-Tricarballylsäuren noch weiterhin beschäftigt bleiben.

559. G. Schroeter: Ueber symmetrische Dialkylester der Citronensäure.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 12. August 1905.)

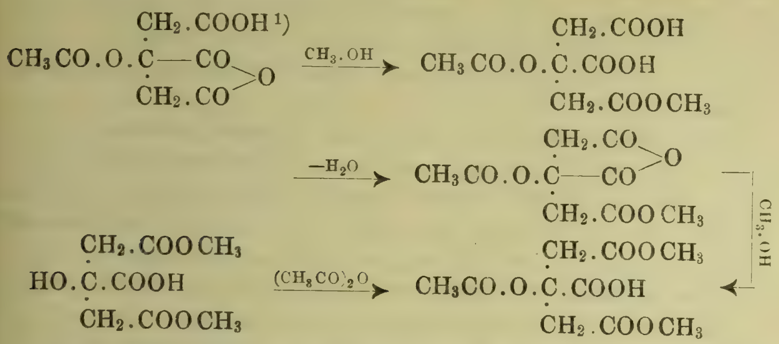
Das eigenartige Verhalten der β-Arylaminotricarballyldiäthylestersäureamide, welche, wie in der vorhergehenden und in früheren Abhandlungen gezeigt wurde, äusserst leicht Alkohol abgeben und in Arylaminotricarballylimidsäureester übergehen, bei saurer Verseifung aber glatt die Arylaminogruppe abspalten und unter Erhaltung des Imidringes in Aconitimidsäure übergehen, liess es wünschenswerth erscheinen, die symmetrischen Dialkylestersäureamide der Citronensäure und ihrer Acylderivate darzustellen und mit jenen Substanzen zu vergleichen.

In dieser Absicht stellten G. Schroeter und L. Schmitz (diese Berichte 35, 2085 [1902]) aus Citronensäure durch partielle Veresterung einen Citrodimethylestersäure benannten Dimethylester dar, welcher durch Krystallisationsvermögen, Schwerlöslichkeit sowie verhältnissmässig grosse Beständigkeit ausgezeichnet war. Diese Untersuchung habe ich in den letzten Jahren in Gemeinschaft mit den HHrn. Leonhard Schmitz[1]) und Rudolf Schwamborn weiter verfolgt und berichte im Folgenden über die gewonnenen Resultate.

Derivate der Citrodimethylestersäure sind aus dieser Säure selbst nicht so leicht erhältlich wie wir anfangs erhofften. Säurechloride, wie Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Phosphorchloride, Thionylchlorid, reagiren nicht glatt und durchsichtig; auch mit Ammoniak und Aminen waren einfache Umsetzungen nicht zu erzielen. Dagegen führt Essigsäureanhydrid, wenn man eine Spur Schwefelsäure zusetzt, die Citrodimethylestersäure glatt in eine krystallinische Acetylcitrodimethylestersäure über. Diese selbe Säure hatten wir, als die ersten Versuche der Einwirkung von Acetylchlorid auf die Citrodimethylestersäure nicht zum Ziele führten, auf einem anderen Wege dargestellt: Citronensäure giebt bekanntlich mit Acetylchlorid Acetylcitronenanhydridsäure; kocht man diese Säure mit Methylalkohol, so entsteht Acetylcitromonomethylestersäure; diese giebt mit Acetylchlorid Acetylcitronenanhydridsäuremethylester, welche beim Behandeln mit Methyl-

[1]) Inaugural-Dissertation, Bonn 1903.

alkohol die obige Acetylcitrodimethylestersäure liefert. Das folgende Schema giebt diese Reactionen wieder:



Die Acetylcitrodimethylestersäure giebt mit Phosphorpentachlorid ein öliges, sehr labiles Chlorid, das sich mit Ammoniak in Chloroform zu dem krystallinischen Amid der Acetylcitrodimethylestersäure, $NH_2.CO.C(O.COCH_3)(CH_2.COOCH_3)_2$, umsetzt. Die Darstellung dieser letzteren Körper bietet zwar für einen erfahrenen Experimentator keine Schwierigkeiten, bedarf aber immerhin umständlicher Sorgfalt. Wir suchten daher, das eingangs gestellte Problem der Darstellung symmetrischer Dialkylesteramide der Citronensäure etc. noch auf einem anderen Wege zu erreichen, auf den wir durch die folgenden Ueberlegungen geführt wurden.

G. Schroeter und L. Schmitz mussten in ihrer ersten Mittheilung über die Citrodimethylestersäure (l. c.) die Stellung der Methylgruppen in dieser Säure unentschieden lassen, es blieb die Wahl zwischen den beiden Formeln:

$$\text{I.}\quad COOH.C(OH){<}{}^{CH_2.COOCH_3}_{CH_2.COOCH_3}$$

$$\text{und}\quad CH_3O.CO.C(OH){<}{}^{CH_2.COOH}_{CH_2.COOCH_3}.$$

Zweifel an der a priori wahrscheinlichen Formel I, der symmetrischen, erhoben sich deshalb, weil die Säure sich nicht zu Acetondicarbonsäuredimethylester oxydiren lässt, während die Citronensäure selber glatt zu Acetondicarbonsäure oxydirbar ist. Auch unsere neueren Versuche nach dieser Richtung hatten negativen Erfolg; nur beim

[1]) Die Säure kann auch der Formel $CH_3CO.O.\overset{CH_2-CO}{\underset{CH_2-CO}{C}}.COOH > O$ entsprechen, während für ihre weiteren Umwandelungsproducte die angenommenen Formeln festgelegt sind durch den weiter unten geführten Beweis für die symmetrische Formel der Citrodimethylestersäure.

Behandeln mit absoluter Schwefelsäure spaltet die Citrodimethylestersäure Kohlenoxyd ab; dabei werden aber gleichzeitig die Estergruppen verseift, und es entsteht Acetondicarbonsäure. Der Beweis dafür, dass die Citrodimethylestersäure trotzdem symmetrisch ist, konnte durch den Aufbau der Säure aus Acetondicarbonsäuredimethylester erbracht werden.

Ein Aufbau der Citronensäure aus Acetondicarbonsäurediäthylester ist bekanntlich von v. Pechmann und Dünschmann (Ann. d. Chem. 261, 155 [1891]) bewirkt worden, jedoch haben sich diese Forscher, über eine Reihe von Zwischenproducten hinwegarbeitend, mit der Feststellung der Bildung der Citronensäure begnügt. Es ist uns gelungen, diese Zwischenproducte sämmtlich festzuhalten und gut zu charakterisiren: Acetondicarbonsäuredimethylester vereinigt sich mit nascirender Blausäure zu dem trefflich krystallisirenden Nitril der symmetrischen Citrodimethylestersäure; dieses liefert mit concentrirter Schwefelsäure das krystallinische Amid, und Letzteres giebt beim Behandeln mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung unter Stickstoffentwickelung symmetrische Citrodimethylestersäure, welche identisch ist mit der aus Citronensäure direct gewonnenen Säure:

$$\begin{matrix} CH_3OOC.CH_2 \\ CH_3OOC.CH_2 \end{matrix}\!>\!CO \xrightarrow{HCN} \begin{matrix} CH_3OOC.CH_2 \\ CH_3OOC.CH_2 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix}$$

$$\xrightarrow{H_2O} \begin{matrix} CH_3OOC.CH_2 \\ CH_3OOC.CH_2 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OH \\ CO.NH_2 \end{matrix}$$

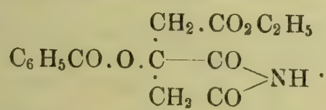
$$\xrightarrow{NO_2H} \begin{matrix} CH_3OOC.CH_2 \\ CH_3OOC.CH_2 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix} \xleftarrow[SO_4H_2]{2\,CH_3.OH} \begin{matrix} HOOC.CH_2 \\ HOOC.CH_2 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix}.$$

Auf diesem Wege ist also auch das Amid der Citrodimethylestersäure leicht darstellbar. Dieses Amid wurde nun mit den β-Anilinotricarballyldiestersäureamiden in seinem Verhalten verglichen: während die letzteren Amide mit concentrirter Schwefelsäure alsbald Imidester geben, bleibt das Citrodimethylesteramid unter denselben Bedingungen unverändert; auch gegen Essigsäureanhydrid scheint es ganz indifferent zu sein. Dagegen reagirt es leicht mit Acetylchlorid und liefert damit eine krystallinische Substanz, deren Kohlenstoffgehalt auf die Formel eines Acetylcitrimidsäuremethylesters,

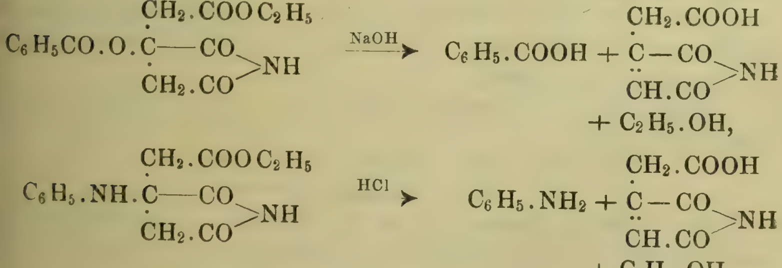
$$\begin{matrix} & CH_2.COOCH_3 & \\ & \vdots & \\ CH_3CO.O. & C - CO & \!>\!NH, \\ & \vdots & \\ & CH_2.CO & \end{matrix}$$

stimmten, während die Wasserstoffbestimmungen constant ca. 1 pCt. zu viel, die Stickstoffbestimmungen dagegen 1 pCt. zu wenig ergaben. Diese Schwierigkeiten liessen sich trotz mehrfach wiederholter Versuche nicht beheben.

Da der Darstellung des als Ausgangsmaterial für diese Versuche benöthigten Acetondicarbonsäuredimethylesters aus Acetondicarbonsäure die schlechten Ausbeuten an diesem Ester hindernd im Wege standen, spielte sich die weitere Untersuchung auf den in viel besserer Ausbeute erhältlichen Acetondicarbonsäurediäthylester hinüber. Dieser Ester giebt mit Blausäure ein öliges Nitril, welches aber mit concentrirter Schwefelsäure leicht in das krystallinische Amid der symmetrischen Citrodiäthylestersäure überführbar ist. Dieses Amid ist gegen concentrirte Schwefelsäure ebenfalls beständig; beim Destilliren spaltet es Alkohol ab, anscheinend unter Bildung von Citrimidsäureester, der indessen nicht krystallisirbar und schwer zu reinigen war; mit Phenylisocyanat liefert das Amid ein einfaches Additionsproduct, mit Acetylchlorid resultirten nur ölige Producte; mit Benzoylchlorid erhielten wir dagegen einen krystallisirenden Körper von der Formel eines Benzoylcitrimidsäureäthylesters,



Es hatte also bei dieser Reaction neben der Benzoylirung der OH-Gruppe Abspaltung von Alkohol, wie bei den Anilinotricarballyldiesteramiden, stattgefunden. Dieser in Wasser unlösliche Benzoylcitrimidsäureester zeigt mit dem oben erwähnten Acetylcitrimidsäuremethylester die gemeinsame Eigenschaft, sich in Natronlauge mit blutrother Farbe zu lösen; diese Farbe bleibt jedoch nur wenige Secunden bestehen: die Lösung wird farblos, und wenn man nunmehr mit Mineralsäuren fällt, so zeigt sich, dass das Molekül glatt gespalten ist in ein Molekül Benzoësäure und ein Molekül Aconitimidsäure. Hier finden wir also eine interessante Analogie mit den β-Arylaminotricarballylimidsäureestern (s. die voranstehende Abhandlung), welche ebenfalls — aber nur durch Mineralsäuren und in der Wärme — glatt zerlegt werden in Aniline und Aconitimidsäure:



Experimenteller Theil.

I. Derivate aus der *symm.* Citro-dimethylestersäure.

(Bearbeitet in Gemeinschaft mit L. Schmitz.)

a) Zu der diese Berichte 35, 2085 [1902] gegebenen Darstellungsmethode der Citrodimethylestersäure haben wir kaum weitere Zusätze zu machen, ausser etwa der Bemerkung, dass man die Neutralisation der sauren Veresterungsflüssigkeit auch mit Ammoniak bewirken kann, durch welches die Estersäure nicht verseift wird. Aus den Mutterlaugen, welche man erhält, wenn die Rohsäure aus der Lösung der Calciumsalze mit Salzsäure ausgefällt ist, krystallisirt nach dem Einengen und längeren Stehen eine gewisse Quantität Citro-monomethylestersäure, $CH_3OOC.CH_2.C(OH)<^{COOH}_{CH_2.COOH}$, die in Wasser leicht löslich ist, sich aber aus Eisessig und Aceton umkrystallisiren lässt und dann bei 166—167° schmilzt.

1 g Sbst. brauchte 96.80 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge zur Neutralisation. — 0.2704 g Sbst.: 0.4025 g CO_2, 0.1213 g H_2O.

$C_7H_{10}O_7$. Ber. NaOH 38.8, C 40.77, H 4.77.
Gef. » 38.7, » 40.60, » 4.98.

Bezüglich des Verhaltens der Citrodimethylestersäure bei der trocknen Destillation, sowie gegenüber den Säurechloriden sei an dieser Stelle nur auf die Ausführungen hierüber in der Dissertationsarbeit von L. Schmitz verwiesen.

b) *symm.* Acetyl-citro-dimethylestersäure, $CH_3CO.O.C(CH_2.COOCH_3)_2COOH$. 10 g Citrodimethylestersäure wurden mit 12 g Essigsäureanhydrid und 2 Tropfen concentrirter Schwefelsäure übergossen, wobei sich die Estersäure unter Selbsterwärmung auflöst. Nach Abdestilliren der Essigsäure und des überschüssigen Essigsäureanhydrids unter vermindertem Druck hinterbleibt ein Rückstand, der zuweilen krystallinisch erstarrt; er wird in Chloroform aufgelöst und mit Petroläther bis zur bleibenden Trübung versetzt; die Acetylcitrodimethylestersäure scheidet sich dann in warzenförmigen Krystallen vom Schmp. 75° aus. Ausbeute 7—8 g. Die Säure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Acetat, schwer löslich in Petroläther und Benzol.

0.2388 g Sbst.: 0.3988 g CO_2, 0.1096 g H_2O. — 0.2227 g Sbst.: 0.3725 g CO_2, 0.1062 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O_8$. Ber. C 45.80, H 5.34.
Gef. » 45.56, 45.62, » 5.09, 5.29.

Man kann die Säure, wie in der Einleitung ausgeführt wurde, auch aus Acetylcitronenanhydridsäure[1]) darstellen: Die Anhydridsäure

[1]) Vergl. Sell und Easterfield, Journ. Chem. Soc. 61, 1003.

wird mit absolutem Methylalkohol eine Stunde gekocht, dabei entsteht Acetyl-citro-monomethylestersäure als Syrup; kocht man Letzteren mit überschüssigem Acetylchlorid bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung, so erhält man einen langsam erstarrenden Syrup, der, durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt, weisse Nädelchen vom Schmp. 108—110° giebt. Dies ist der Acetyl-citronenanhydridsäure-methylester.

0.1937 g Sbst.: 0.3342 g CO_2, 0.0766 g H_2O.

$C_9H_{10}O_7$. Ber. C 46.95, H 4.34.

Gef. » 47.05, » 4.39.

Erwärmt man diesen Anhydridsäureester wiederum mit Methylalkohol, so entsteht *symm.* Acetylcitrodimethylestersäure, deren Schmelzpunkt (75°), Löslichkeitsverhältnisse und Analysen die Identität mit dem aus Citrodimethylestersäure gewonnenen Product ergaben.

Mit 1 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid reagirt die Acetylcitrodimethylestersäure glatt nach der Gleichung:

$$CH_3CO.O.C(CH_2.COOCH_3)_2COOH + PCl_5$$
$$= CH_3CO.O.C(CH_2.COOCH_3)_2COCl + POCl_3 + HCl.$$

Es ist jedoch nicht möglich, das Chlorid in ganz reinem Zustande zu isoliren, da es gegen Feuchtigkeit und Hitze sehr empfindlich ist. Eine orientirende Analyse des von Phosphoroxychlorid möglichst befreiten, hellgelblichen Oeles ergab 11.26 pCt. Chlor (Theorie 12.62 pCt. Chlor).

Löst man das gereinigte Chlorid in viel trocknem, alkoholfreiem Chloroform und leitet in die Lösung unter starkem Schütteln und Abkühlen trocknes Ammoniakgas, so erhält man nach Abfiltriren des Salmiaks und Abdestilliren des Chloroforms auf Zusatz von Aether schöne, prismatische Krystalle, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Chloroform mit Aether bei 108—109° schmelzen. Die Substanz ist leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Aether und Petroläther.

0.1673 g Sbst.: 0.2816 g CO_2, 0.0900 g H_2O. — 0.4155 g Sbst.: 19.3 ccm N (15°, 759.5 mm).

$C_{10}H_{15}O_7N$. Ber. C 45.97, H 5.74, N 5.36.

Gef. » 45.90, » 5.97, » 5.41.

II. Versuche zum Abbau der Citro-dimethylestersäure zu Acetondicarbonsäure-dimethylester.

Bearbeitet mit R. Schwamborn.

Versuche zur Oxydation der Citrodimethylestersäure zu Acetondicarbonsäuredimethylester mittels Permanganaten, Persulfaten, Wasserstoffsuperoxyd, Chromsäure blieben ohne Erfolg, indem meist nur ein Theil der Säure angegriffen und dann wahrscheinlich weitgehend

oxydirt wurde. Abspaltung von Kohlenoxyd erhielten wir aber bei folgendem Versuch: 5 g Estersäure wurden in 23 g absoluter Schwefelsäure gelöst; alsbald entwickelt sich Kohlenoxyd, kurzes Erwärmen in heissem Wasser beendet die Reaction. Aether entzog der erkalteten Flüssigkeit 2.3 g einer Substanz, welche durch Darstellung ihres Quecksilbersalzes[1]) als Acetondicarbonsäure erwiesen wurde: 1.6 g Säure lieferte 4.44 g Quecksilbersalz (Theorie 4.45 g). Vermuthend, dass der Dimethylester der Acetondicarbonsäure bei dieser Reaction als Zwischenproduct aufträte, schüttelten wir die schwefelsaure Lösung während der Reaction mit Chloroform; dieses hatte jedoch keinen Ester aufgenommen, die Verseifung der Estergruppen geht daher wahrscheinlich der Abspaltung des Kohlenoxyds voraus.

III. Aufbau der Citro-dimethylestersäure und ihrer Derivate aus Acetondicarbonsäure-dimethylester.

Bearbeitet mit L. Schmitz.

a) Citro-dimethylestersäurenitril, $(CH_3OOC.CH_2)_2C<^{OH}_{CN}$:

Acetondicarbonsäuredimethylester wurde nach v. Pechmann's Methode aus Citronensäure dargestellt: 500 g Citronensäure lieferten nur 72 g ganz reinen Ester. In absoluter Blausäure löst sich der Ester, verbindet sich aber mit ihr nicht, auch nicht beim Erhitzen im Druckrohr auf 60°, dagegen reagirt nascirende Blausäure leicht: 18 g Acetondicarbonsäuredimethylester wurden im gleichen Volumen Aether gelöst, mit 6.9 g reinem Cyankalium und dann unter starker Kühlung tropfenweise mit der berechneten Menge rauchender Salzsäure versetzt; das Gemisch wurde für 2—3 Tage in den Eisschrank gestellt, dabei scheidet sich das Nitril zuweilen aus der Lösung in grossen Krystallen aus, der Rest hinterbleibt nach Verdunsten der ätherischen Lösung als schnell erstarrendes Oel: Ausbeute 16 g. Das Nitril kann aus Wasser, sowie aus Chloroform mit Petroläther umkrystallisirt werden, Schmp. 53°.

0.2506 g Sbst.: 0.4368 g CO_2, 0.1177 g H_2O. — 0.4983 g Sbst.: 29.8 ccm N (13°, 764.5 mm).

$C_8H_{11}O_5N$. Ber. C 47.76, H 5.02, N 6.96.
Gef. » 47.53, » 5.22, » 7.10.

b) Citro-dimethylestersäureamid,

$$(CH_3OOC.CH_2)_2C<^{OH}_{CO.NH_2}:$$

16 g Nitril wurden unter Kühlung in der 3-fachen Menge concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, das Gemisch, nachdem es Zimmertempe-

[1]) Vergl. Deniges, Compt. rend. 128, 680.

ratur angenommen hatte, mit Eis verdünnt und mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt; die Chloroformlösung wurde nach dem Trocknen und Einengen mit Petroläther versetzt, wonach sich das Amid in kleinen Krystallen ausschied. Ausbeute 10 g, Schmp. 106—107°.

0.2140 g Sbst.: 0.3451 g CO_2, 0.1171 g H_2O. — 0.4237 g Sbst.: 22.2 ccm N (12°, 761 mm).

$C_8H_{13}O_6N$. Ber. C 43.83, H 5.93, N 6.39.
Gef. » 43.98, » 6.07, » 6.20.

Die Lösung des Amids in concentrirter Schwefelsäure lässt Ersteres auch bei mehrtägigem Stehen vollkommen unverändert (vergl. die β-Anilinotricarballyldialkylesteramide); auch in Essigsäureanhydrid löst es sich ohne Veränderung auf und kann aus der Lösung nach mehrtägigem Stehen quantitativ wiedergewonnen werden. Uebergiesst man dagegen 3 g des Amids mit 5 g Acetylchlorid, so spaltet sich alsbald lebhaft Salzsäure ab und das Amid löst sich auf. Zur Vollendung der Reaction wird noch 3—4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, das überschüssige Acetylchlorid etc. unter vermindertem Druck abdestillirt und der syrupöse, gelbliche Rückstand in heissem Wasser aufgenommen. Beim Abkühlen der wässrigen Lösung fielen schöne Krystalle vom Schmp. 103—104° aus. Ein abschliessendes Urtheil über die Natur dieses Körpers, welcher ausgezeichnet ist durch die rothe Farbe, mit der er sich in Alkalien löst, haben wir nicht gewinnen können. Es lieferten sechs Proben, die zum Theil aus verschiedenen Versuchen und von verschiedenen Experimentatoren herstammten, unter sich übereinstimmende Analysenwerthe, im Durchschnitt:

C 47.21. H 5.78. N 5.03.

Ber. $C_9H_{11}O_6N$ Acetylcitrimidsäuremethylester	C 47.16 H 4.80 N 6.20	Ber. $C_{10}H_{15}O_7N$ Acetylcitrodimethylesteramid	C 45.98 H 5.75 N 5.36

Keine der beiden berechneten Formeln stimmt mit den gefundenen Werthen überein; Acetylcitrodimethylestersäureamid, welches wir auf anderem Wege dargestellt haben (s. oben), ist zudem im Gegensatz zu dem fraglichen Körper in kaltem Wasser leicht löslich.

c) *symm.* Citro-dimethylestersäure aus dem Amid: 1 g Citrodimethylestersäureamid wurde in 6 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit 0.32 g Natriumnitrit in 2 ccm Wasser vorsichtig unter starker Kühlung versetzt. Es entwickelt sich sofort Stickstoff; nach Aufhören der Gasentwickelung werden Eisstückchen in die schwefelsaure Lösung eingetragen, wobei sich die *symm.* Citrodimethylestersäure in kleinen Krystallen abscheidet; aus 1 g Amid wurden 0.5 g Säure erhalten nach der Gleichung: $(CH_3OOC.CH_2)_2C(OH)CO.NH_2 + NO_2H = N_2 + H_2O + (CH_3OOC.CH_2)_2C(OH)COOH$. Die Iden-

tität dieser Säure mit der durch partielle Veresterung der Citronensäure direct erhaltenen Citrodimethylestersäure wurde erwiesen durch die Löslichkeitsverhältnisse, die Krystallform, den Schmelzpunkt — die Amid-Säure schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 125—126° unter vorherigem Erweichen —, die Analyse:

0.1948 g Sbst.: 0.2878 g CO_2, 0.1040 g H_2O.

$C_8H_{12}O_7 + H_2O$. Ber. C 40.33, H 5.87.
Gef. » 40.29, » 5.93,

sowie Darstellung des charakteristischen, in kaltem Wasser schwer löslichen Kupfersalzes und des aus Alkohol in charakteristischen, voluminösen Blättchen krystallisirenden Silbersalzes.

0.1370 g Sbst.: 0.0450 g Ag.

$C_8H_{11}O_7Ag$. Ber. Ag 33.02. Gef. Ag 32.84.

IV. *symm.* Citro-diäthylestersäure und ihre Derivate.

Bearbeitet mit R. Schwamborn.

a) Citro-diäthylestersäure, $HOOC.C(OH)(CH_2.COOC_2H_5)_2$: 50 g käufliche Citronensäure wurden mit 250 g Aethylalkohol und 2 g concentrirter Schwefelsäure $1^1/_4$ Stunden gekocht, die Lösung alsdann mit Calciumcarbonat neutralisirt, filtrirt, der Alkohol abdestillirt; der Rückstand der Calciumsalze wurde in Wasser gelöst, zur Entfernung etwa vorhandenen neutralen Esters ausgeäthert. Die wässrige Lösung der Salze gab beim Ansäuern keine Fällung: die Citrodiäthylestersäure ist in Wasser leicht löslich, kann Letzterem aber durch Aether leicht entzogen werden. Der Aetherauszug hinterliess die Citrodiäthylestersäure als nicht erstarrendes Oel. Ausbeute 20 g. Analogie mit der in Wasser und Aether schwer löslichen, gut krystallisirenden Dimethylestersäure zeigt die Citrodiäthylestersäure nur in ihrem Silbersalz, welches wie das Salz jener Säure in Wasser leicht löslich ist, aus heissem Alkohol aber in voluminösen, feinen Blättchen krystallisirt.

0.3132 g Sbst.: 0.0946 g Ag.

$C_{10}H_{15}O_7Ag$. Ber. Ag 30.42. Gef. Ag 30.46.

Krystallisirende Derivate sind aus der Citrodiäthylestersäure, soweit unsere Versuche reichten, nicht zu erhalten gewesen; wir haben daher das Amid dieser Säure aus Acetondicarbonsäureester dargestellt.

b) *symm.* Citro-diäthylestersäureamid,

$$(C_2H_5OOC.CH_2)_2C{<}^{OH}_{CO.NH_2}:$$

Die Addition von Blausäure an den Acetondicarbonsäurediäthylester wurde in derselben Weise wie beim Dimethylester (s. oben) ausgeführt; das Nitril krystallisirte nicht. Es wurde daher sogleich in die

dreifache Menge kalte concentrirte Schwefelsäure eingetragen, wobei die Temperatur nicht über + 10° steigen soll, und die Lösung nach einer Stunde auf die vierfache Menge Eis gegossen. Das Amid scheidet sich dabei theilweise in syrupösen Tröpfchen ab. Es wird der sauren Lösung durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen, der getrocknete Chloroformauszug wird eingeengt und mit Petroläther das Citrodiäthylestersäureamid als flockig-krystallinischer Niederschlag ausgefällt. Ausbeute 15 g Amid aus 25 g rohem Nitril. Das Amid ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Benzol und Aceton, schwerer löslich in Aether und unlöslich in Petroläther; es bildet nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Chloroform-Petroläther feine, weisse Nadeln, die bei 74° unter vorherigem Sintern schmelzen.

0.2418 g Sbst.: 0.4293 g CO_2, 0.1508 g H_2O. — 0.3666 g Sbst.: 17.6 ccm N (13°, 762 mm).

$C_{10}H_{17}O_6N$. Ber. C 48.58, H 6.88, N 5.67.
Gef. » 48.42, » 6.92, » 5.69.

Beim Verseifen mit Natronlauge bei Zimmertemperatur liefert das Amid eine Citro-monaminsäure, $(HOOC.CH_2)_2C(OH).CO.NH_2$, deren Disilbersalz aus der neutralen Lösung des Natriumsalzes in feinen, weissen Nadeln gefällt wird.

0.2237 g Sbst.: 0.1194 g Ag.

$C_6H_7O_6NAg_2$. Ber. Ag 53.33. Gef. Ag 53.33.

Die Citromonaminsäure, welche wir in freiem Zustande nicht isolirt haben, scheint nicht identisch zu sein mit der gleichnamigen Säure, welche Hofmann und Behrmann[1]) aus den Mutterlaugen der Einwirkung von Ammoniak auf Citronensäuretrimethylester erhalten haben; denn die Säure von Hofmann und Behrmann wird schon durch Wasser leicht verseift, während unsere Säure selbst gegen überschüssige Natronlauge beständig ist. Die Säure von Hofmann und Behrmann wird daher asymmetrisch sein:

$$NH_2.CO.CH_2.C(OH)<\begin{matrix}COOH\\CH_2.COOH\end{matrix}.$$

Destillirt man das Citrodiäthylestersäureamid bei 13 mm Druck, so spaltet sich zunächst 1 Mol. Alkohol ab, welcher durch Siedepunkt und Jodoformreaction identificirt wurde; zwischen 180—230° geht alsdann der Hauptheil als gelbliches Oel über, und im Kolben bleibt ein wenig Kohle zurück. Das ölige Destillat war nicht zum Erstarren zu bringen und auch durch nochmalige Destillation nicht zu reinigen. Es wurde daher mit 1 Mol.-Gew. Natronlauge verseift. Die

[1]) Diese Berichte 17, 2686 [1884].

neutrale Flüssigkeit gab mit Silbernitrat einen Niederschlag, mit dem eine auf die Formel $\begin{matrix} AgOOC.CH_2.\dot{C}(OH).CO \\ CH_2 \text{——} CO \end{matrix} > NH, AgNO_3$ stimmende Silberbestimmung ausgeführt werden konnte[1]).

0.2014 g Sbst.: 0.0969 g Ag.

$C_6H_6O_8N_2Ag_2$. Ber. Ag 48.00. Gef. Ag 48.11.

Wir vermuthen nach diesen Daten, dass bei der Destillation des Amids Citrimidsäureester, $\begin{matrix} C_2H_5OOC.CH_2.\dot{C}(OH).CO \\ CH_2 \text{——} CO \end{matrix} > NH$ entsteht, welcher bei der Verseifung Citrimidsäure giebt.

Erhitzt man 5 g Amid in Benzollösung mit 2.5 g Phenylisocyanat 2—3 Stunden, so hinterbleibt nach Abdestilliren des Benzols ein krystallisirendes Condensationsproduct, welches, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 146° unter Zersetzung schmilzt; es ist das Phenylurethan des Citrodiäthylestersäureamids,

$$C_6H_5.NH.CO.O.C(CO.NH_2)(CH_2.COOC_2H_5)_2.$$

0.2343 g Sbst.: 0.4783 g CO_2, 0.1269 g H_2O. — 0.5584 g Sbst.: 37.2 ccm N (18°, 767 mm).

$C_{17}H_{22}O_7N_2$. Ber. C 55.73, H 6.01, N 7.65.

Gef. » 55.67, » 6.02, » 7.70.

c) Benzoyl-citrimidsäureäthylester,

$$\begin{matrix} & CH_2.COOC_2H_5 & \\ C_6H_5CO.O.\dot{C} & \text{——} CO & \\ & \dot{C}H_2.CO & \end{matrix} > NH \quad :$$

10 g Amid wurden mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid 3—4 Stunden auf 130° erhitzt; dabei spalteten sich 2 Mol.-Gew. Salzsäure = 2.9 g ab. Der Kolbenrückstand muss zur Entfernung des gebildeten Benzoësäureesters und des überschüssigen Benzoylchlorids längere Zeit und zu wiederholten Malen mit Petroläther ausgekocht werden; er wird alsdann krystallinisch und kann aus Chloroform-Petroläther oder aus verdünntem Alkohol (45-procentig) umkrystallisirt werden und bildet Nadeln vom Schmp. 115°. Der Benzoylcitrimidsäureäthylester ist unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Seine Bildung entspricht der Gleichung:

$$C_{10}H_{17}O_6N + 2\,C_6H_5COCl = C_8H_{10}O_5N(COC_6H_5) + C_6H_5.COOC_2H_5 + 2\,HCl.$$

---

[1]) Vergl. hierzu die Bildung des Salzes $\begin{matrix} AgOOC.CH_2.\dot{C}(NH.C_6H_5).CO \\ CH_2 \text{————} CO \end{matrix} > NH, AgNO_3$ aus β-Anilinotricarballylimidsäure nach Schroeter und Kirnberger, diese Berichte 35, 2084 [1902].

0.2283 g Sbst.: 0.4924 g CO_2, 0.1071 g H_2O. — 0.1946 g Sbst.: 7.8 ccm N (13°, 753.5 mm).

$C_{15}H_{15}O_6N$. Ber. C 59.02, H 4.92, N 4.59.
Gef. » 58.82, » 5.21, » 4.80.

d) Spaltung des Benzoyl-citrimidsäureesters durch Natronlauge: 5 g Benzoylcitrimidsäureester wurden in 25 ccm $^2/_1$-*n*. Natronlauge gelöst; die Lösung ist blutroth gefärbt — wahrscheinlich bildet sich zunächst ein Dinatriumsalz[1]) —, entfärbt sich aber nach wenigen Secunden. Fügt man nun die zur Bindung der Natronlauge erforderliche Menge concentrirter Salzsäure zu der Lösung, so werden 1.8 g Benzoësäure gefällt; säuert man nun nach Absaugen der Benzoësäure die Lösung etwas stärker an und kühlt auf 0° ab, so krystallisirt etwa 1 g Aconitimidsäure aus, von der ein weiterer Antheil durch Ausäthern der sauren Lösung gewonnen wird. Die Identität dieser Säure mit der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Aconitimidsäure wurde durch den Schmelzpunkt, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 191° lag, sowie eine Titration mit Kaliumjodid-jodat und Thiosulfat und eine Elementaranalyse erwiesen. Die Spaltung des Benzoylcitrimidsäureesters findet also statt nach der Gleichung:

$$C_8H_{10}O_5N(COC_6H_5) + 2\,NaOH = C_6H_5.COONa + C_6H_4O_4NNa + C_2H_5.OH + H_2O.$$

560. Otto Schmidt: Ueber eine neue Bildungsweise von Diazoverbindungen und eine allgemeine Methode zur Constitutionsbestimmung von Azofarbstoffen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 17. Juli 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. J. Meisenheimer.)

Die allgemein übliche, von O. N. Witt zuerst angewandte Methode zur Analyse von Azofarbstoffen besteht in der reductiven Spaltung derselben; hierbei wird das zum Aufbau des Farbstoffes verwendete diazotirte Amin unverändert zurückgewonnen, während man die zweite, angekuppelte Componente nicht als solche, sondern als

[1]) Aus Acetanilidotricarballylimidsäureester (vergl. diese Berichte 35, 2082 [1902]) haben Schroeter und Kirnberger ebenfalls ein roth gefärbtes Dinatriumsalz erhalten.

Aminoderivat erhält; so liefert z. B. das aus Anilin und Phenol entstehende Oxyazobenzol:

$$C_6H_5.N:N.C_6H_4.OH,$$

bei der Reduction Anilin und *p*-Amidophenol.

Diese Methode versagt jedoch dann, wenn in dem zu untersuchenden Azokörper keine freie Hydroxyl- oder Amino-Gruppe vorhanden ist. Lässt man z. B. auf Sulfanilsäure-azo-anisol,

$$HO_3S.C_6H_4.N:N.C_6H_4.OCH_3,$$

alkalische oder neutrale Reductionsmittel einwirken, so tritt zwar Entfärbung der Farbstofflösung ein, jedoch schon beim Aufgiessen auf Filtrirpapier kommt die ursprüngliche Färbung wieder zum Vorschein; es ist, wie sich bei näherem Zusehen ergiebt, die Reduction bei der Bildung des Hydrazokörpers stehen geblieben; mit der für die Körper dieser Klasse bekannten Leichtigkeit tritt daher bei Gegenwart von Sauerstoff Rückbildung des entsprechenden Azokörpers ein.

Versucht man nun die Einwirkung saurer Reductionsmittel, so schreitet die Reduction zwar weiter, und die Reductionsproducte lassen sich nicht mehr durch Oxydation in das Ausgangsmaterial zurückverwandeln, allein nur zum geringsten Theile gelingt es, die normalen Spaltstücke: Sulfanilsäure und *p*-Anisidin unter den Reactionsproducten nachzuweisen. Der Hauptsache nach sind Semidine und ähnliche Körper, häufig in Gemischen, entstanden, sodass eine Identificirung des zu untersuchenden Azofarbstoffes auf diesem Wege in den meisten Fällen vereitelt wird.

Mit den eigenthümlichen Umlagerungs-Erscheinungen, die bei der Reduction von Azoverbindungen eintreten, sind wir ja durch die Arbeiten von Jacobson und seinen Schülern[1]), sowie von O. N. Witt und Christoph Schmidt[2]) und E. Täuber[3]), bekannt geworden[4]).

Es hat sich nun die überraschende Thatsache ergeben, dass bei Behandlung mit starker Salpetersäure eine glatte Zerlegung des Azofarbstoffes gelingt, und zwar in der Art, dass im allgemeinen die zur Herstellung desselben benutzte Diazoverbindung als solche einerseits und eine angekuppelte Componente als Nitroderivat andererseits erhalten wird.

Die Reaction hat bisher auch bei verwickelt zusammengesetzten Farbstoffen nicht versagt, und sie dürfte deshalb bei der Untersuchung der Constitution von Azofarbstoffen mit Vortheil verwandt werden.

---

[1]) Diese Berichte **25**, 992 [1892]; **26**, 681, 688, 699 [1893]; **27**, 2700 [1896]. Ann. d. Chem. **287**, 97 [1895].

[2]) Diese Berichte **25**, 1013 [1892]. [3]) Diese Berichte **25**, 1019 [1892].

[4]) Weitere Literaturangaben siehe V. Meyer und Jacobson, Organische Chemie II[1], 403 ff. [1902].

Die Reaction sei an folgenden Beispielen erläutert:

$$(p)\, NO_2.C_6H_4.N:N.C_6H_4.OCH_3\, (p) + 3\, NO_3H$$
$$= NO_2.C_6H_4.N_2.NO_3 + C_6H_3(NO_2)_2.OCH_3 + 2\, H_2O.$$

$$(p)\, SO_3H.C_6H_4.N:N.C_6H_4.N(CH_3)_2 + 2\, NO_3H$$
$$= \underbrace{SO_3.C_6H_4.N}:N + C_6H_3(NO_2)_2.N(CH_3)_2 + 2\, H_2O.$$

In der Reaction ist also eine neue Bildungsweise von Diazoverbindungen gegeben.

Die Ausführung der Reaction ist sehr einfach: Man trägt den Azofarbstoff bei gewöhnlicher Temperatur, eventuell unter Eiskühlung in die 10—20-fache Menge rother, rauchender Salpetersäure portionenweise ein; er löst sich in der Säure unter Farbenumschlag und Temperaturerhöhung; man sorgt, wenn nöthig, für gute Kühlung, doch ist meist die gebildete Diazoverbindung in der concentrirten Salpetersäure sehr beständig. Nach dem Eintragen lässt man noch etwa 10 Minuten stehen und giesst dann auf Eis. Enthielt der angewandte Azofarbstoff nur eine Azogruppe oder leitete er sich von einer Tetrazoverbindung ab, so können in der Regel folgende Fälle eintreten: 1. Diazoverbindung und Nitrokörper sind unlöslich in Wasser und fallen in Folge dessen aus; beide werden abgenutscht; dem Filterrückstand wird der Nitrokörper durch Behandeln mit organischen Lösungsmitteln entzogen; die Diazoverbindung bleibt ungelöst zurück. 2. Diazoverbindung und Nitrokörper sind beide in Wasser löslich; dann führt man die Diazoverbindung in einen unlöslichen Azofarbstoff über und bestimmt den Nitrokörper im Filtrate des Azofarbstoffes, oder man entzieht den Nitrokörper der wässrigen Lösung vor der Kuppelung durch Extraction mit einem organischen Lösungsmittel. 3. Ist einer der beiden Spaltungskörper in Wasser unlöslich, so erfolgt die Trennung durch einfache Filtration. Ist endlich bei Darstellung des Azofarbstoffes die Diazotirung und Combinirung mehrmals erfolgt, so entstehen bei der Spaltung mehrere Diazoverbindungen und Nitrokörper, deren Trennung von Fall zu Fall ausgearbeitet werden muss.

Da bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Azofarbstoffe die Spaltung in der Weise erfolgt, dass an Stelle der Azogruppe in den einen Rest die Nitrogruppe tritt, so ist es nicht möglich, dass beim Verdünnen der Salpetersäurelösung von neuem zwischen der gebildeten Diazoverbindung und dem Reste Kuppelung erfolgt. Aber die rauchende Salpetersäure kann in anderer Weise unliebsame Erscheinungen hervorrufen, indem sie primäre Amidogruppen diazotirt und Phenole verbrennt. Man verhindert dies durch Alkylirung des angewandten Azofarbstoffes. Dann erhält man den Nitro-

körper in sehr guter Ausbeute. So entsteht zum Beispiel aus Helianthin (dargestellt aus diazotirter Sulfanilsäure und Dimethylanilin) *o,p*-Dinitro-dimethylanilin und etwas Tetranitromethylanilin. Die Gesammtausbeute beider betrug über 85 pCt. der Theorie; an Diazobenzolsulfosäure wurde ungefähr die der Theorie entsprechende Menge erhalten. Daneben findet durch die rauchende Salpetersäure Oxydation bis zur Oxalsäure und Kohlensäure statt.

Für das Verständniss des Mechanismus der Reaction bedarf es zunächst einer Uebersicht über die gefundenen Thatsachen. Nach den bisherigen Erfahrungen werden:

1. Azofarbstoffe, welche die auxochrome Amido- oder Phenol-Gruppe in *p*-Stellung zur Azogruppe enthalten, durch rauchende, rothe Salpetersäure in ihre Bestandtheile gespalten. Die Phenolgruppe kann auch alkylirt sein.

2. Steht die auxochrome Amido- oder Phenol-Gruppe oder die alkylirte Phenolgruppe in *o*-Stellung zur Azogruppe, so erfolgt eine glatte Spaltung nach den bisherigen Erfahrungen nur bei den β-Naphtolfarbstoffen, während bei den Farbstoffen aus *p*-Kresol die Reaction nur in untergeordnetem Maasse eintritt.

3. Stehen die obigen auxochromen Gruppen in *m*-Stellung zur Azogruppe, so findet die Spaltung nicht oder nur in ganz untergeordnetem Maasse statt.

4. Andere Azoverbindungen, wie Azobenzol, *p*-Azotoluol, werden durch rothe, rauchende Salpetersäure nicht oder nur in geringem Maasse in Diazoverbindungen verwandelt.

5. Die Spaltung der Azofarbstoffe erfolgt in der Weise, dass die alkylirte Amidoverbindung oder das alkylirte Phenol als Nitroderivat zurückerhalten wird, während der andere Theil des Moleküls als Diazoverbindung regenerirt wird.

6. Azoxyverbindungen, welche die Amidogruppe in *p*-Stellung zur Azogruppe enthalten, werden durch rothe, rauchende Salpetersäure ebenfalls in Diazoverbindungen gespalten, z. B. das p,p_2-Tetraäthyldiamidoazoxybenzol.

7. Die Spaltung der unter 1 und 6 genannten Körper in Diazoverbindungen wird auch durch Chromsäure und Uebermangansäure in Eisessig bewirkt.

Auf Grund der gefundenen Thatsachen ist die Reaction leicht zu verstehen: Wir haben es bei der Spaltung der Azofarbstoffe durch rothe, rauchende Salpetersäure offenbar mit einer Verdrängungsreaction zu thun. Die in dem Molekül eines Azofarbstoffes vorhandene Amido-, Phenol-, alkylirte Phenol-Gruppe dirigirt die eintretende Nitrogruppe hauptsächlich in *p*-Stellung, in geringerem Maasse in *o*-Stellung, fast

garnicht in *m*-Stellung. Ist nun die *p*-Stellung durch die Azogruppe besetzt, so erfolgt die Spaltung, indem die stärkere Nitrogruppe die schwächere Azo- bezugsweise Azoxy-Gruppe (siehe unten) verdrängt. Es ist daher ganz selbstverständlich, dass z. B. bei dem Helianthin die Spaltung nicht bei a, sondern bei b erfolgt:

$$(p)\ SO_3H.C_6H_4.\underset{a}{}N:N\underset{b}{.}C_6H_4.N(CH_3)_2\ (p),$$

denn die Sulfosäuregruppe dirigirt die Nitrogruppe in *m*-Stellung, die frei ist; ein Grund zu einer Aufspaltung bei a ist nicht vorhanden, man erhält Diazobenzol-*p*-sulfosäure und Dinitrodimethylanilin. Stand die Sulfogruppe in *m*-Stellung zur Azogruppe, so erfolgte in den bisher untersuchten Fällen die Spaltung gleichfalls im Sinne des oben angeführten Satzes 5. Von den beiden Theilen des Moleküls erweist sich derjenige, welcher die auxochromen Gruppen trägt, als leichter nitrirbar; er wird daher auch stets in nitrirter Form abgespalten, während die Diazoverbindung häufig, besonders wenn sie eine Sulfo- oder Nitro-Gruppe enthält, unverändert bleibt. Diese Thatsachen stehen mit der bekannten Beobachtung, dass Amine und Phenole leichter nitrirbar sind als Sulfosäuren und Nitrokörper, im Einklang.

Die Bildung von Diazoverbindungen bei der Einwirkung von rother, rauchender Salpetersäure auf Azofarbstoffe erinnert an die von Bamberger[1]) entdeckte Bildung von Isodiazobenzol aus *o*- und *p*-Oxyazoxybenzol durch Kaliumpermanganat. Nun ist bekannt, dass die Azoverbindungen durch Oxydationsmittel in Azoxyverbindungen verwandelt werden, und da nun Bamberger gezeigt hat, dass bestimmte Azoxyverbindungen durch Oxydationsmittel weiter in Diazoverbindungen verwandelt werden, so kann man für die von mir gefundene Salpetersäurereaction annehmen, dass zunächst durch die rauchende Salpetersäure der Azofarbstoff zur Azoxyverbindung oxydirt wird, und dass dann erst die Azoxyverbindung gespalten wird. Die Reaction würde dann z. B. beim Helianthin im Sinne folgender Gleichungen verlaufen:

$$1.\ SO_3H.C_6H_4.N:N.C_6H_4.N(CH_3)_2 + O$$
$$= SO_3H.C_6H_4.\underbrace{N-N}_{O}.C_6H_4.N(CH_3)_2.$$

$$SO_3H.C_6H_4.\underbrace{N-N}_{O}.C_6H_4.N(CH_3)_2 + NO_3H + 2\,NO_2$$
$$= \underline{SO_3.C_6H_3(NO_2).N_2} + C_6H_3(NO_2)_2.N(CH_3)_2 + 2\,H_2O.$$

Diese Annahme ist berechtigt, denn thatsächlich werden Azoxyverbindungen, welche die auxochrome Gruppe in *p*-Stellung zur Azo-

[1]) Diese Berichte 33, 1957 [1900].

gruppe enthalten, durch rauchende Salpetersäure leicht in Diazoverbindungen gespalten.

Die Annahme ist auch deshalb berechtigt, weil die anderen Säuren, welche gleichfalls eine Spaltung der Azofarbstoffe in Diazoverbindungen bewirken, die Chromsäure und die Uebermangansäure, in Eisessiglösung wie die rothe, rauchende Salpetersäure starke Oxydationsmittel sind. Dagegen zeigen die Säuren, welche keine Oxydationsmittel sind, wie Flusssäure, concentrirte Salzsäure, concentrirte Schwefelsäure, obige Spaltung nicht.

Man darf aus allen diesen Thatsachen schliessen, dass die rothe, rauchende Salpetersäure die unter 1 und 2 genannten Azofarbstoffe zunächst zu Azoxyverbindungen oxydirt, und dass dann die Aufspaltung dieser Azoxyverbindungen nach dem Princip der Verdrängung erfolgt.

Bei der Ausführung eines grossen Theiles der unten angeführten Versuche bin ich durch meinen Privatassistenten, Hrn. Dr. R. Böcker, in sehr tüchtiger und geschickter Weise unterstützt worden, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke.

Experimenteller Theil.

Als Beispiele für die Spaltung von Azofarbstoffen durch rothe, rauchende Salpetersäure seien folgende Versuche beschrieben.

I. Einwirkung von rother, rauchender Salpetersäure auf Helianthin.

16.4 g Helianthin (dimethyl-*p*-amidoazobenzol-*p*-sulfosaures Natrium) wurden im Verlauf einer halben Stunde in 164 g rothe, rauchende Salpetersäure eingetragen; beim Eintragen trat Zischen, aber keine merkliche Gasentwickelung ein; die Substanz löste sich anfangs mit violettrother Farbe in der Salpetersäure, die Farbe schlug bald in Braungelb um. Während der Operation stieg die Temperatur der Flüssigkeit, die von aussen mit Eis gekühlt wurde, auf 20—30°. Nunmehr wurde auf viel Eis gegossen; dabei schied sich ein halb öliges halb festes Product ab, das mit Aether aufgenommen wurde; ein Theil des Productes ging hierbei in Lösung, der Rest wurde abfiltrirt. Das Filtrat wurde noch mehrmals ausgeäthert und die ätherischen Auszüge vereinigt. Filterrückstand = A; Aether = B; wässrige Schicht = C.

Die wässrige Schicht = C wurde eiskalt in eine eiskalte Lösung von 8 g β-Naphtol in einer Lösung von 164 g Natronlauge in viel Wasser eingetragen. Es entstand eine tiefdunkelrothe Lösung, aus der beim Ansäuern der Farbstoff als hellrothes Pulver gefällt wurde

Dasselbe wurde abgenutscht, gewaschen und getrocknet. Gewicht 19.2 g. Berechnet für $SO_3Na.C_6H_4.N:N.C_{10}H_6(OH)$ 17.5 g.

Zur Reinigung wurde das Rohproduct mit Alkohol ausgekocht und dann zweimal aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

Braune, bronceglänzende Schüppchen, leicht löslich in heissem Wasser mit rother Farbe.

0.1775 g Sbst.: 0.0335 g Na_2SO_4. — 0.2615 g Sbst.: 0.0495 g Na_2SO_4.

$C_{16}H_{11}O_4N_2SNa$. Ber. Na 6.58. Gef. Na 6.12, 6.14.

Aether B, mit wasserfreiem Natriumcarbonat getrocknet und durch Destillation vom Lösungsmittel befreit, hinterliess 4.6 g gelber grosser Krystalle, Schmp. ca. 60°, vermischt mit wenig Oel.

Filterrückstand A, gleichfalls gelbe Krystalle, Schmp. 65° unscharf: 4.7 g. A und B wurden mit einander vereinigt und mit Tetrachlorkohlenstoff heiss ausgezogen. Hierdurch ging nur der eine Bestandtheil, das Dinitrodimethylanilin, in Lösung, während der andere Bestandtheil, das Tetranitro-methylanilin, ungelöst zurückblieb und abfiltrirt wurde. Das Tetranitromethylanilin wurde nochmals durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt und so in blassgelben Krystallen vom Schmp. 128—129° erhalten; es zeigte alle bekannten Eigenschaften.

0.2720 g Sbst.: 59.2 ccm N (23°, 763 mm). — 0.1535 g Sbst.: 33.7 ccm N (24°, 756 mm).

$C_7H_5O_8N_5$. Ber. N 24.44. Gef. N 24.63, 24.48.

Die oben erhaltene Tetrachlorkohlenstofflösung schied beim Verdunsten ein Gemisch von viel Dinitrodimethylanilin und wenig Tetranitromethylanilin aus; die Trennung mit heissem Tetrachlorkohlenstoff wurde wiederholt, und nunmehr hinterliess die Tetrachlorkohlenstofflösung beim Verdunsten fast ausschliesslich Dinitrodimethylanilin, das durch mehrfache Krystallisation aus Alkohol und Fällen aus der Lösung in concentrirter Salzsäure mit Wasser gereinigt wurde.

Die so erhaltene Substanz schmolz bei 77—78°, krystallisirte in langen, grossen, gelben Nadeln oder Prismen, spaltete beim Erhitzen mit Alkali Dimethylamin ab und war nach den Schmelzpunkts-, Löslichkeits-, Krystallform- und Habitus-Verhältnissen identisch mit synthetisch dargestelltem Dinitro-dimethylanilin (aus *o,p*-Dinitrochlorbenzol aus Dimethylamin); Typ, Mischung und obiges Product schmolzen im gleichen Bade zur gleichen Zeit und zwar bei langsamem Erhitzen bei 77—78°, wie dies auch Leymann[1]), Lippmann und Fleissner[2]) beobachteten. Mertens[3]) giebt im Gegensatz zu den Be-

[1]) Diese Berichte 15, 1234 [1882]. [2]) Monatsh. f. Chem. 6, 808—817.
[3]) Diese Berichte 19, 2124 [1886].

obachtungen dieser Forscher den Schmelzpunkt zu 87° an, was ich nicht bestätigen kann.

0.1855 g Sbst.: 33.2 ccm N (22°, 756 mm).

$C_8H_9O_4N_3$. Ber. N 19.95. Gef. N 20.17.

Der Körper ist also Dinitrodimethylanilin. Andere Producte wurden nicht aufgefunden.

Bei der Spaltung von 16.4 g Helianthin mit rauchender Salpetersäure wurden 19.2 g Naphtolfarbstoff = ca. 100 pCt. der Theorie, sowie 9.3 g Nitroverbindungen, hiervon 1.2 g Tetranitromethylanilin, der Rest Dinitrodimethylanilin, im Ganzen 85.2 pCt. der Theorie erhalten.

II. Einwirkung von rother, rauchender Salpetersäure auf p_1-Nitro-p_2-methoxy-azobenzol.

1. Darstellung von p_1-Nitro-p_2-methoxy-azobenzol.

Der Körper wurde aus p_1-Nitro-p_2-oxyazobenzol in der Weise dargestellt, dass in die Lösung dieses Körpers (7 g) in Methylalkohol und Jodmethyl (20.5 g) langsam bei Siedetemperatur eine verdünnte methylalkoholische Lösung von Natriummethylat (7.75 g) eintropfte. Der nach dem Erkalten abgeschiedene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser und dann mit kaltem Alkohol gewaschen und aus siedendem Alkohol mehrfach umkrystallisirt.

Eigenschaften: Gelbrothe, flache Nädelchen (aus Alkohol). Schmp. 157.5—158°. Unlöslich in Wasser; ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, weniger leicht in kaltem, leicht löslich in Aether und Eisessig.

0.1470 g Sbst.: 22.0 ccm N (22°, 751 mm).

$C_{13}H_{11}O_3N_3$. Ber. N 16.38. Gef. N 16.75.

2. Spaltung des p_1-Nitro-p_2-methoxy-azobenzols.

5 g p_1-Nitro-p_2-methoxyazobenzol wurden langsam unter Kühlung in 45 ccm rothe, rauchende Salpetersäure eingetragen. Farbenumschlag von grün in hellroth. T < 30°. Nach Beendigung des Eintragens 10′ stehen gelassen und dann auf Eis gegossen; hierbei schied sich ein bräunlich gelber, typisch anisartig riechender Körper in Flocken ab, der abfiltrirt wurde. Filterrückstand A, Filtrat B.

Filterrückstand A, 2.5 g (trocken), erwies sich als *o,p*-Dinitroanisol. Zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt, zeigten die feinen, gelblich weissen, anisartig riechenden Nädelchen den Schmp. 88°, während Salkowski und Rehs[1]) als Schmp. 86—87° angeben.

0.1775 g Sbst.: 23.05 ccm N (25°, 753 mm).

$C_7H_6O_5N_2$. Ber. N 14.17. Gef. N 14.34.

[1]) Diese Berichte 7, 370 [1874].

Die Verbindung ist also *o,p*-Dinitroanisol. Nebenproducte wurden nicht aufgefunden. Ausbeute an Dinitroanisol 69 pCt. der Theorie.

Filtrat B. Dasselbe wurde eingegossen in alkalische, eiskalte β-Naphtollösung. Es schied sich sofort der alkaliunlösliche Naphtolfarbstoff als rothbraunes Pulver ab. Ausbeute 4.41 g. Schmp. 251.5—252.5°.

Aus Eisessig krystallisirte der Farbstoff in hellrothbraunen Nädelchen vom Schmp. 251.5—252.5°; er erwies sich durch directen Vergleich als identisch mit *p*-Nitrobenzolazo-β-naphtol.

0.1505 g Sbst.: 20.15 ccm N (25°, 754 mm).

$C_{16}H_{11}O_3N_3$. Ber. N 14.37. Gef. N 14.81.

Ausbeute an *p*-Nitrobenzolazo-β-naphtol: 78.6 pCt. der Theorie.

Bei der Spaltung von 5.0 g p_1-Nitro-p_2-methoxyazobenzol mit rauchender Salpetersäure wurden 4.41 g Naphtolfarbstoff = 78.6 pCt. der Theorie und 2.5 g *o,p*-Dinitroanisol = 69 pCt. der Theorie erhalten.

III. Einwirkung von rother, rauchender Salpetersäure auf Orange II.

Die Spaltung des Orange II (Natriumsalz des Farbstoffes aus diazotirter Sulfanilsäure und β-Naphtol) wurde in der üblichen Weise ausgeführt. Die Spaltung wurde ohne Kühlung bewirkt. Die Temperatur stieg bis 50°. Die Ausbeute an Diazoverbindung und Nitrokörper war dadurch etwas geringer als in den früheren Versuchen. Die entstandene wasserlösliche Diazoverbindung wurde mit alkalischer, eiskalter Phenollösung gekuppelt; aus der alkalischen Lösung fiel durch concentrirte Salzsäure das Mononatriumsalz des Farbstoffes aus; dasselbe wurde mit heissem Alkohol ausgezogen und dann zweimal aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt.

Goldige, bronceschimmernde Blättchen.

Die concentrirte Lösung des Natriumsalzes des erhaltenen Farbstoffes wurde heiss in concentrirte Salzsäure gegossen und die so erhaltene freie Farbstoffsäure aus verdünnter, heisser Salzsäure umkrystallisirt. Der Phenolfarbstoff wurde so in kleinen, rothen Kryställchen mit violettem Oberflächenschimmer erhalten[1]).

0.2465 g Sbst.: 22.7 ccm N (18°, 754 mm).

$C_{12}H_{10}O_4N_2S$. Ber. N 10.09. Gef. N 10.55.

Der Farbstoff ist somit das Natriumsalz der Combination: diazotirte Sulfanilsäure und Phenol.

Aus 4 g Orange II wurden 2.0 g dieses Farbstoffes erhalten = 51 pCt. der Theorie.

---

[1]) Diese Berichte 11, 2193 [1878].

Beim Aufgiessen der Reactionsflüssigkeit aus rauchender Salpetersäure und Orange II auf Eis schieden sich 1.7 g eines rothen Pulvers aus, das abfiltrirt wurde. Dasselbe stellte offenbar ein Einwirkungsproduct von rauchender Salpetersäure auf β-Naphtol dar; denn die Verbindung giebt beim Liegen salpetrige Säure ab, sie löst sich in Alkali und fällt durch verdünnte Säuren wieder aus; sie konnte nicht krystallisirt erhalten werden, und deshalb wurde auf ihre weitere Untersuchung verzichtet.

Bei der Spaltung von 4.0 g Orange II mit rauchender Salpetersäure wurden 2.0 g Phenolfarbstoff = 51 pCt. der Theorie und 1.7 g eines Nitrokörpers erhalten.

IV. Weitere Versuche.

Ausser obengenannten Farbstoffen wurden noch eine Reihe anderer Azofarbstoffe der Spaltung mit rauchender Salpetersäure unterworfen. In einem Falle, in welchem die Diazoverbindung in Wasser unlöslich war, wurden erhalten: 90 pCt. Diazoverbindung und 86.2 pCt. der Theorie an nitrirtem Phenol in Form seiner Alkylverbindung.

Der Einwirkung von rother rauchender Salpetersäure wurden ferner noch unterworfen:

1. β-Naphtolazobenzol-*o*-carbonsäure (aus diazotirter Anthranilsäure und β-Naphtol), Schmp. 272°. Aus 2 g Farbstoff wurden 1.8 g Diazoverbindung in Form des Kuppelungsproductes mit β-Naphtol und 1.4 g eines nitrirten Naphtols erhalten.

2. p_1-Aethoxy-p_2-oxyazobenzol, *p*-Oxyazobenzolsulfosäure, Benzolazo-β-naphtol, *p*-Aethoxybenzolazo-β-naphtol, Tetraäthyl-p_1,p_2-diamidoazoxybenzol; alle diese Substanzen liefern bei der Spaltung Diazoverbindungen in reichlicher Menge.

Dagegen liefern bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure keine oder nur geringe Mengen von Diazoverbindungen:

m-Oxyazobenzol, Farbstoff aus diazotirter Anthranilsäure und *p*-Kresol, Azobenzol, *p*-Azotoluol, Tetramethyl-m_1,m_2-diamidoazobenzol.

Auch durch eine Lösung von Chromsäure oder Kaliumpermanganat in Eisessig werden Azofarbstoffe in Diazoverbindungen gespalten. Beispiel: Orange II.

Dagegen führten concentrirte Schwefelsäure, rauchende Salzsäure, Flusssäure keine Spaltung in Diazoverbindungen herbei.

Bonn, im Juli 1905.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstr. 26.

Sitzung vom 9. October 1905.

Vorsitzender: Hr. J. H. van 't Hoff, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst die Versammelten bei der Wiederaufnahme ihrer Arbeiten nach Beendigung der Universitätsferien. Er bedauert, auch diese Sitzung mit der Bekanntgabe von schweren Verlusten eröffnen zu müssen, welche die Gesellschaft durch den Tod der folgenden drei Mitglieder erlitten hat:

Am 1. August verschied in Uccle Dr.

Leo Errera,

Professor an der Universität Brüssel, geboren in Laeken am 4. September 1858. Seine Arbeiten bewegen sich auf dem unserem Kreis etwas entfernter gelegenen Gebiet der Pflanzenphysiologie.

Am 27. August wurde

Georg Wilhelm August Kahlbaum,

Professor an der Universität Basel, bei der Arbeit in seinem Laboratorium durch einen Schlaganfall hinweggerafft. Kahlbaum war hier in Berlin im Jahre 1853 geboren, promovirte in Basel und arbeitete dann (1884) in der hiesigen chemischen Fabrik, jedoch nur für kurze Zeit. Drei Jahre später habilitirte er sich in Basel, und übernahm dort 1899 die Professur für physikalische Chemie. Eine sehr umfangreiche Thätigkeit widmete Kahlbaum der Geschichte der Wissenschaften. Den Ausgangspunkt seiner Arbeiten auf diesem etwas vernachlässigten Gebiete bildete die Herausgabe der Correspondenz des Baseler Gelehrten Schönbein mit Liebig, Faraday und Berzelius. Der Erfolg dieser Arbeit ermuthigte Kahlbaum zu zahlreichen weiteren Studien in dieser Richtung und führte schliesslich zur Gründung der »Deutschen Gesellschaft für Geschichte der Medicin und Naturwissenschaften«.

Gerade in historischer Hinsicht hatte Kahlbaum auch für unsere Gesellschaft eine höchst wichtige Aufgabe übernommen: die Anfertigung des Nekrologs auf Bunsen. Inmitten der diesbezüglichen Vorarbeiten wurde er abberufen.

Ferner verstarb am 4. September im 66. Lebensjahre Dr.

ANTAL STEINER,

Inhaber einer chemischen Fabrik in Leutschau, Ober-Ungarn, welcher sich auch in wissenschaftlichen Kreisen durch seine Untersuchungen über die Knallsäure bekannt gemacht hat.

Die Versammelten erheben sich zum Andenken an die Verstorbenen von ihren Sitzen.

Der Vorsitzende begrüsst die der Sitzung beiwohnenden auswärtigen Mitglieder, HHrn. Prof. Dr. E. Bamberger (Zürich), Prof. Dr. L. Berend (Kiel), Privatdocent Dr. W. Borsche (Göttingen), Prof. Dr. F. Feist (Kiel) und Prof. Dr. R. Nietzki (Basel).

Ich habe sodann — so fährt der Vorsitzende fort — über die Betheiligung unserer Gesellschaft an der Feier zu berichten, durch welche Collegen und Schüler Hrn. Geheimrath Prof. Dr. A. von Baeyer am 2. October in München anlässlich seines Eintritts in das achte Lebensjahrzehnt ehrten. Der Festact wurde im Hörsaal des chemischen Instituts unter überaus zahlreicher Betheiligung morgens 10 Uhr mit einer ausführlichen einleitenden Rede von Prof. Dr. C. Gräbe eröffnet, welcher sich zahlreiche weitere Ansprachen, sowie die Ueberreichung von Adressen anschlossen. Bei dieser Gelegenheit haben auch Hr. Liebermann und ich den Jubilar im Namen unserer Gesellschaft begrüsst und beglückwünscht. Nach einigen einleitenden Worten meinerseits, hatte Hr. Liebermann die Güte, den Text der unten abgedruckten Adresse zu verlesen. Den Abschluss bildete eine höchst interessante Selbstbiographie des Jubilars, welche — als Glanzpunkt der ganzen Feierlichkeit — hoffentlich in kurzem zur Lectüre vorliegen wird.

Die von Hrn. C. Liebermann verfasste Adresse hat den folgenden Wortlaut:

Hochverehrter Meister!

Dank und Festgruss zur Jubelfeier Ihnen darzubringen, betrachtet die Deutsche chemische Gesellschaft als ihre hochwillkommene Ehrenpflicht. Verehrt sie doch in Ihnen einen hervorragenden Mitbegründer, einen ihrer ersten und oft wiedererwählten Präsidenten und treuen Berater in jeder ihrer Entwicklungsphasen; einen hochgeschätzten Mit-

arbeiter, dessen klassische Arbeiten ihren vollen Strahlenglanz auf die »Berichte« der Gesellschaft während ihres ganzen fast vierzigjährigen Bestehens geworfen haben.

Den eröffnenden Vortrag in der denkwürdigen ersten Sitzung unserer Gesellschaft am 27. Januar 1868 hielten Sie über die Reduction des Indigos zu Indol mittels Zinkstaubs. Welch Zauberklang in diesen drei Worten! Hier wird der erste Merkstein errichtet zu jener mit beispiellos zielbewusster Ausdauer und scharfsinnigster Pfadfindergabe durchgeführten Entdeckungsfahrt, welche Sie zwanzig Jahre lang mit immer höher gesteckten Zielen weit über die eigentliche Synthese des Indigos hinaus bis zu seiner technischen Darstellbarkeit fortsetzten. Das unverwelkliche Ruhmesblatt, auf welchem die Geschichte der Chemie diese Thaten verzeichnet, wird Sie auch dann noch als den Entdecker und Erfinder des künstlichen Indigos preisen, wenn längst, wie schon heute, die Technik auch noch gangbarere Wege der Indigodarstellung gefunden haben wird.

Aber selbst diese gewaltige Leistung bildet nur einen begrenzten Theil Ihrer aus grosszügiger Intuition und unvergleichlicher Experimentirkunst so reizvoll sich gestaltenden Arbeiten. Wie Sie der Harnsäure, dem Isatin, dem Honigstein durch Abbau ihre Geheimnisse entlocken, so lehren Sie uns andererseits bald wichtige Verbindungen, wie das Neurin, bald ganze Scharen von »Condensationsproducten« aufbauen, unter denen sich die Phtaleïne, das herrliche Fluoresceïn und Eosin, das Galleïn, Cöruleïn und Chinizarin befinden. Die Zimmtsäure führt Sie dabei, wie zum Indigo, zum Aufbau der Chinoline und der stickstoffhaltigen Ringe. Ihre hieran anschliessende kühne Spannungstheorie deckt, wie an anderen Stellen Ihre Lehre von den Pseudoformen und von der cis-trans-Isomerie, neue, allgemeine, jetzt anerkannte Gesetze auf. Der letzten Aufklärung des Benzolkerns nachgehend, enthüllen Sie die Natur der hydroaromatischen Verbindungen, zugleich der Grundlage der Terpene, deren einfachste Formen es Ihnen glückt synthetisch herzustellen. Mit begreiflicher Spannung blicken wir daher auf den Fortgang Ihrer letztjährigen Arbeiten, in denen Sie sich die Ergründung des farbigen Zustandes zum Ziele setzen.

Zu Ihren höchsten Verdiensten werden immer Ihre Leistungen als akademischer Lehrer, Ihre Begründung einer Schule gerechnet werden, wie sie seit B e r z e l i u s und L i e b i g keinem Chemiker beschieden war. An Universitäten und Hochschulen stehen an führender Stelle, als Lehrer und Forscher, in grosser Zahl Ihre Schüler, bestrebt, was sie an Wissen und Können, an Gedankenfülle und Schaffensfreudigkeit Ihnen als Vorbild verdanken, nachfolgenden Generationen zu übermitteln.

Dass Ihnen, hochverehrter Meister, noch viele von reichen Erfolgen gekrönte Jahre ungeschwächter Arbeitskraft und Arbeitslust im Kreise der Ihrigen, Ihrer Freunde und Schüler beschieden seien, ist unser innigster Wunsch.

Berlin, im September 1905.

J. H. van't Hoff,
Präsident.

W. Will, *Schriftführer.* — *C. Schotten.* *Schriftführer.*

Endlich lenkt der Vorsitzende die Aufmerksamkeit der Versammelten auf das wohlgelungene Bildniss von Hermann v. Fehling, welches heute zum ersten Male den Sitzungssaal schmückt. Hr. Prof. Fehling, Frau Clara Blohm mit ihrem Gatten, Hr. L. F. Blohm in Hamburg und Fräulein Marie Fehling in Stuttgart haben dieses Oelbild ihres verstorbenen Vaters für das Hofmann-Haus malen lassen und uns zum Geschenk gemacht. Im Namen der Gesellschaft spricht der Präsident den Spendern verbindlichsten Dank aus.

Als ausserordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Kenner, J., Heidelberg;
Himmelmann, A., Kiel;
Alefeld, E., » ;
Schupp, W., » ;
Schmidt, H., » ;
Dittmann, A., » ;
Sigeneger, H., Urach;
Justin-Mueller, E., Rouen;
Sulzberger, Dr. A., Berlin;
Winkelmann, A., Genf;
Duttenhöfer, A., » ;
Manini, P., » ;
Matthey, G., » ;
Kaufmann, A., » ;
Koch, Dr. O., » ;
Bünzly, Dr. H., Solothurn;
Laube, E., Basel;
Sassu, M., Braila;
Zimmermann, Dr. F., Marburg;
Schmid, Dr. K., Tübingen;
Fridrich, W., » ;
Krebs, R., » ;
Spiegelberg, Dr. P., Rostock;
Frankfurth, A., Marburg;
Schwabe, F., » ;
Tropp, W., » ;
Meyer, K., » ;
Wugk, E., » ;
Hohorst, K. v., » ;
Kohlhaas, J., Kassel;
Sack, Dr. L., Johannesburg.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Hesse, Dr. Leopold, Reinhäuserstr. 9, Göttingen (durch O. Wallach und A. Kötz);
Benrath, Privatdoc. Dr. Alfred, chem. Universitäts-Laborat., Königsberg i/Pr. (durch H. Klinger und R. Blochmann;

Metcalf, W. V., Point Ripley, Harrington, Maine (durch J. F. Holtz und R. Daum);
Becker, Aurel, Schillerstr. 1, Jena (durch R. Marburg und P. Rabe);
Schlaepfer, Dr. Carl, Fratte di Salerno, Italien (durch Fr. Fichter und R. Nietzki);
Wolff, Dr. A., Fabrikbesitzer, Paulusstr. 30, Bielefeld (durch G. Bode und O. Mohr);
Olszewski, Prof. Dr. Karl, Universität Krakau (durch T. Estreicher v. Rozbierski und E. v. Bandrowski);
Weinmann, Ing.-Chem., Edmund, Jakobsgasse 9, Prag-Smichow (durch L. Storch nnd H. Meyer);
Leersum, Prof. Dr. E. C., Leiden, Holland (durch P. van Romburgh und E. Cohen);
Potter van Loon, Dr. J., Medan Hotel, Medan, Sumatra's Oostkust,
Kruyt, H. B., Groot Delta, Bussum
Hartogs, J. C., Gasthuissingel 4, Haarlem
Dorssen, S. v., 's Gravesandeplein 14,
Polak, J. J., Stadhouderskade 62
Giuneken, P. J. H. v., Keizersgracht 653,
Dutilh, H., Gysbrecht van Amstelstr. 11,
Amsterdam
(durch A. F. Holleman und G. L. Voerman);
Herbig, Dr. A., i. Fa. Herbig-Harhaus, Köln-Bickendorf (durch A. Hesse und P. Jacobson);
Grandmougin, Prof. Dr. Eugène, Gloriastr. 85, Zürich V
Schoen, Dr. Marcel, Fabrique Alphons Huillard & Cie., Suresnes bei Paris
(durch E. Noelting und E. Wild);
Ascoli, Prof. Dr. Maurisio, Ospedale, Pavia (durch H. Sachs und F. Sachs).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

26. Fehling, H. v. Neues Handwörterbuch der Chemie, fortgesetzt von C. Hell und C. Häussermann. 100. Lieferung. Braunschweig 1905.
106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von G. Bodländer und W. Kerp. Für 1904. Heft 1. Braunschweig 1905.

143. Bulletin of the United States Geological Survey No. 234, 235, 240, 242, 244—246, 248—250, 252—255, 258—261, 264. Washington, 1905.
197. Dieterich, K., Helfenberger Annalen, Band XVII, 1904. Berlin 1905.
773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von F. B. Ahrens. X. Band, Heft 7/9; B. M. Margosches: Der Tetrachlorkohlenstoff. Stuttgart 1905.
833. Walcott, C. D. Twenty-fifth Annual Report of the U. St. Geological Survey 1903—1904. Washington 1904.
841. Walcott, C. D. Professional Paper of the Department of the Interior (U. St. Geological Survey) No. 29—33, 35, 39. Washington 1905.
844. Walcott, C. D. Mineral resources of the United States. Calendar Year 1903. Washington 1904.
845. Walcott, C. D. Water Supply and Irrigation Paper of the Department of the Interior (U. St. Geological Survey) No. 99, 100, 103, 105, 109—117. Washington 1905.
1086. Bericht über die XXV. ordentliche Hauptversammlung des Vereins Deutscher Fabriken feuerfester Producte. Berlin 1905.
1652. Year Book of the Michigan College of Mines 1904—1905. Houghton, Mich. 1905.
1662. Holleman, A. F. Lehrbuch der organischen Chemie. IV. Auflage, Leipzig 1905.
1739. Moissan, H. Traité de chimie minérale. II. Band, II. Theil und IV. Band, II. Theil. Paris 1905.
1799. van't Hoff, J. H. Ansichten über die organische Chemie. Braunschweig 1881.
1800. Bredig, G. Handbuch der angewandten physikalischen Chemie. Band I. F. Foerster: Elektrochemie wässriger Lösungen. Leipzig 1905.
1801. Francesconi, L. Santonina e suoi derivati. Rom 1904.
1802. Parius, K. v. Das Radium und die radioactiven Stoffe. Berlin 1905.
1803. Cohn, P. Weltausstellung St. Louis 1904. Die Chemische Industrie (unter Rücksichtnahme auf das Unterrichtswesen). Wien 1905.

Der Vorsitzende: J. H. van't Hoff.

Der Schriftführer: C. Schotten.

Mittheilungen.

561. Arthur Michael: Zur Kenntniss der Vorgänge bei den Synthesen mit Natrium-Malonester und verwandten Verbindungen.

(Eingegangen am 24. Mai 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Der experimentelle Beweis, dass das Metall im Natracetessigester an Sauerstoff gebunden ist[1]), konnte mit der Anschauung der Bildung von *C*-Derivaten durch directen Ersatz des Natriums nicht im Einklang gebracht werden; es wurden daher solche Synthesen als Additionsvorgänge angesehen:

$$CH_3.C(ONa):CH.COOC_2H_5 + C_nH_{2n+1}J = CH_3.C(ONa)J.$$
$$CH(C_nH_{2n+1}).COOC_2H_5 = CH_3.CO.CH(C_nH_{2n+1}).$$
$$COOC_2H_5 + NaJ.$$

Als später[2]) die Bildung eines Natriumderivates des Acetylmalonanilidsäureesters aus Phenylisocyanat und Natracetessigester:

$$C_6H_5.N:CO + CH_3.C(ONa):CH.COOC_2H_5$$
$$= CH_3.C(ONa):C{<}\begin{matrix}COOC_2H_5\\CO.NH.C_6H_5\end{matrix}$$

bewiesen wurde, drängte sich die Ueberzeugung auf, dass eine andere Additionsweise möglich sei, da bei dieser *C*-Synthese die Trennung des Addenden in einen positiven und negativen Theil ausgeschlossen ist. Nach einer analogen Auffassung konnte man sich vorstellen, dass sich das Halogen des Alkyljodids direct mit dem Metall vereinige, indem sich das Alkyl dem ungesättigten Methinkohlenstoff des Natracetessigesters anlagerte. Trotzdem auf vielfache Weise versucht wurde, dieses wichtige Problem auf dem Wege des Experiments zu entscheiden, ist es erst in letzterer Zeit gelungen, der Aufgabe näher zu treten. Vom Gedanken ausgehend, dass die intermediären Phasen in solchen Reactionen bei Abwesenheit elektrolytisch wirkender Lösungen an Stabilität zunehmen würden, wandte man wasserfreien Aether und Benzol[3]) als Verdünnungsmedium an, ohne dass das Auftreten anomaler Vorgänge beobachtet wurde. Es schien aber möglich,

---

[1]) Michael, Journ. für prakt. Chem. N. F. 37, 473 [1888].

[2]) Michael, diese Berichte 29, 1794 [1896]; 38, 22 [1905]; Journ. für prakt. Chem. N. F. 60, 318 [1899].

[3]) Vergl. J. Wislicenus, Ann. d. Chem. 186, 184 [1877].

dass man bei geeigneter Wahl des Haloïds stabilere Zwischenstufen der Reactionen erhalten konnte, und als die Versuche mit Natriummalon-, sowie Natracetessig-Ester und dessen alkylirten Derivaten und Chloressigester ausgeführt wurden, zeigten sich entschieden anomale Resultate.

Auf in absolutem Aether dargestellten Natriummalonester wirkt Chloressigester in normaler Weise ein; ersetzt man aber den Aether durch Benzol, so geht das Natriumderivat allmählich in Lösung, und diese nimmt eine gelbe Farbe an. Diese Lösung wird nach langem Stehen fast neutral, schneller wird sie durch Kochen zur völligen Neutralität gebracht; dabei findet so gut wie keine Ausscheidung von Natriumchlorid statt. Fügt man derselben Wasser selbst spurenweise zu, so scheidet sich rasch Kochsalz in fast reinem Zustande aus, und zwar in theoretischer Menge. Nur gegen Wasser erweist sich der in der Benzollösung befindliche Körper so empfindlich; gegen andere dissociirende Mittel, wie Methyl- und Aethyl-Alkohol, ist er weit beständiger, obwohl derselbe Zerfall langsam stattfindet. Auch gegen Wärme zeigt das Additionsproduct in Benzollösung eine auffallende Beständigkeit: bei 150° findet nur geringe Zersetzung statt, und erst gegen 200° ist sie vollständig, wobei Natriumchlorid in berechneter Menge ausgeschieden wird.

Entfernt man das Lösungsmittel durch Erhitzung der Lösung im Vacuum, so bleibt eine gelbliche oder gelblich rothe Flüssigkeit zurück, die nun bei weitem nicht die Stabilität gegen Reagentien, wie in Benzollösung, zeigt. Von aromatischen Kohlenwasserstoffen, sowie von Nitrobenzol, wird der Körper in jedem Verhältniss aufgenommen, und die Lösungen lassen sich lange Zeit ohne Aenderung aufbewahren. Auch in Chloroform findet nur sehr langsam Zerfall statt, wogegen er in Methylalkohol, Aethylalkohol, Aether, Essigester und Acetonitril ziemlich rasch vor sich geht. Man könnte das abweichende Verhalten von Natriummalonester in Alkohol und Aether dem Benzol gegenüber auf das Stattfinden einer Polymerisation des Natriumderivats in Benzollösung zurückführen[1]), aber eine solche Erklärung ist nicht haltbar, denn der in Benzol dargestellte Natriummalonester zeigt sich als normal gegen Alkyljodide, indem die Umsetzungen unter Abscheidung von Natriumjodid vor sich gehen. Auch die in Benzol ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen des Additionsproductes zeigen, dass es sich um einen monomolekularen Körper handelt.

Sämmtliche Versuche, die bis jetzt zur Orientirung der Stellungen von Natrium und Chlor im Additionsproducte angestellt wurden, sind durch die Leichtigkeit des Zerfalls in Natriumchlorid erfolglos ge-

[1]) Vergl. Brühl, diese Berichte 37, 3943 [1904].

blieben. In Benzollösung ist Kohlendioxyd ohne Wirkung, während organische Säuren, je nach ihrer Acidität, einen mehr oder weniger langsamen, und Salzsäure einen fast sofortigen Zerfall herbeiführen. Auch Reagentien wie Jod und Acetylchlorid veranlassen dieselbe Zersetzung. Bei der Einwirkung von Chloressigester auf die Natrium-Alkylmalonester ist nicht nur eine zweifache Substitution des Essigesterradicals constitutiv ausgeschlossen, sondern der Versuch zeigte, dass die Additionsproducte stabilere Verbindungen darstellen. So gelang es z. B. nicht, aus Chloressigester und in Aether hergestelltem Natrium-Malonester ein Additionsproduct zu erhalten, während aus Natrium-Aethylmalonester ein solches leicht darzustellen ist.

In dieser Untersuchung sind solche Derivate aus den Natriumderivaten von Methyl-, Aethyl- und Propyl-Malonester dargestellt und auf ihre Beständigkeit gegen Reagentien untersucht worden. Die Additionsproducte sind alle ungemein empfindlich gegen Wasser; eine geringe Menge desselben genügt, um den Zerfall unter Abscheidung von Kochsalz quantitativ herbeizuführen. In Betreff der relativen Stabilität dieser Alkylderivate in Benzollösung gegen andere Lösungsmittel, kann man im allgemeinen angeben, dass sie mit steigendem Kohlenstoffgehalt, daher mit den basischen Eigenschaften des Natriumderivates, zunimmt. Auch bei diesen Verbindungen hat es sich herausgestellt, dass Benzol eine gegen Zerfall stark schützende Wirkung ausübt; nach Verjagen des Benzols bleiben gelblich-rothe oder rothe, dicke Oele zurück, welche so viel leichter zersetzbar sind, dass ein bestimmtes Verhältniss zwischen Leichtigkeit des Zerfalls und Constitution nicht ermittelt werden konnte.

Aus Natracetessigester, sowie dessen Alkylderivaten und Chloressigester lassen sich ebenfalls Additionsproducte darstellen; auch bei diesen Verbindungen nimmt die Stabilität mit der Basicität des Natriumsalzes zu. In Benzol-, nicht aber in Aether-Lösung liess sich ein Additionsproduct aus Natracetessigester gewinnen; mit Natrium-Aethylacetessigester entsteht ein solches nicht nur in Gegenwart von beiden Lösungsmitteln, sondern es ist überhaupt der beständigere Körper. In ihrem Verhalten sind diese Körper den Malonesterderivaten anzureihen.

Man steht also der merkwürdigen Thatsache gegenüber, dass bei Gegenwart von schwach dissociirenden Lösungsmitteln aus Natriummalon-, sowie aus Natracetessig-Ester und dessen Alkylderivaten, und Chloressigester Additionsproducte erhalten werden können, in denen die positive Energie des Metalls neutralisirt ist, ohne dass Natriumchlorid präformirt wurde. Im Anfang dieser Mittheilung ist hervorgehoben, dass die Entstehung von *C*-Derivaten aus solchen Natroxyl-Verbindungen auf zweierlei Weise erklärt werden kann.

Nach der älteren Interpretation[1]) ist die Einwirkung von Chloressigester auf Natracetessigester auf folgende Weise darzustellen:

$$CH_3.C(ONa):CH.COOC_2H_5 + CH_2Cl.COOC_2H_5$$
$$= CH_3.C\begin{matrix}\diagup ONa \\ \diagdown Cl\end{matrix}-CH\begin{matrix}\diagup CH_2.COOC_2H_5 \\ \diagdown COOC_2H_5.\end{matrix}$$

Es ist nicht zu verkennen, dass das thatsächlich Bekannte mit einer solchen Auffassung in guter Uebereinstimmung steht. Die Verwandtschaften der freien Energien an den relativ positiven (CONa) und den negativen (CH) ungesättigten Gruppen reichen aus, um Chloressigester in einen negativen (Cl) und relativ positiven ($CH_2.COOC_2H_5$) Antheil zu zerlegen. Ein solches Additionsproduct könnte neutral reagiren, und die sonst bei organischen Reactionen nicht auftretende, relative Stabilität der Gruppirung C(ONa)(Cl) würde man der Anwesenheit eines nur schwach dissociirenden Solvens und einer constitutiven Function, daher einer ungewöhnlich ausgebildeten Verwandtschaft von Natrium zu Sauerstoff und Chlor zu Kohlenstoff zuschreiben. Obwohl die zweite auf das Verhalten von Natracetessigester und verwandten Körpern gegen Phenylisocyanat gegründete Auffassungsweise an und für sich mit der Entstehung eines solchen Additionsproductes unvereinbar ist, kann man doch auf diese Weise eine Vorstellung von dem experimentell bewiesenen Ablauf der Reaction gewinnen, wenn man die erste Stufe jeder chemischen Umsetzung, daher das durch die Verwandtschaft der freien Energien der auf einander wirkenden Moleküle entstehende Kekulé'sche Polymolekül[2]), mit in Betracht zieht. Nimmt man an, dass bei der Verschmelzung des Natracetessig- und Chloressig-Esters die freie positive und negative Energie dieser Moleküle gut ausgeglichen wird, so könnte ein solches Additionsmolekül die Eigenschaften des beschriebenen Körpers aufweisen. Man kann aber von jeder Vorstellung über den inneren Verlauf solcher Umsetzungen absehen und aus den Energie- und Affinitäts-Verhältnissen herleiten, dass die Bildung von *C*-Derivaten bei diesen Vorgängen dem Entropiegesetze entspricht.

Es ist experimentell nachgewiesen worden[3]), dass die Umsetzung:

$$R.CO.CH_2.R_1 + Na = R.C(ONa):CH.R_1 + H$$

nur dann vollzogen werden kann, wenn die Verwandtschaft des Metalles zum Sauerstoff der Carbonylgruppe die des Wasserstoffes zur Methingruppe überwinden kann. Mit Eintritt des Natriums in das

---

[1]) Michael, Journ. für prakt. Chem. N. F. 37, 473 [1888].

[2]) Kekulé, Lehrbuch d. organ. Chem. 1, 142; Michael, diese Berichte 34, 4028 [1901].

[3]) Michael, diese Berichte 33, 3733 [1900]; 38, 1932 [1905]; Journ. für prakt. Chem. N. F. 68, 493 [1903].

Molekül findet nicht nur eine Aenderung in den Affinitätsverhältnissen des Sauerstoffes und der Kohlenstoffe gegen die Alkylgruppe eines Alkyljodids, sondern in der Vertheilung der potentiellen Energie der Atome statt, indem mit Verschwinden des Carbonyls diese hauptsächlich an dem ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-System (.C : C.) auftritt[1]); indessen auch am Natrium ist eine Stelle, wo freie Energie in beträchtlichem Maasse vorhanden sein kann.

Es ist in der organischen Chemie eine allgemeine Erscheinung, dass die Einführung von Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Radicalen an die Stelle von Wasserstoff die so stark ausgeprägte Verwandtschaft von Kohlenstoff zu Kohlenstoff im Verhältniss zum negativen Einflusse vermindert[2]). Indem das Natrium die negative Wirkung von R.CO und R_1 neutralisirt, erhält der Methinkohlenstoff eine grosse Verwandtschaft zur Alkylgruppe, welche um so wirksamer ist, da seine Energie nun reichlich im potentiellen Zustand vorhanden ist. Dagegen wird nicht nur die vorher freie Energie des Sauerstoffes z. Th. in gebundene Energie und Wärme verwandelt, sondern sein negativer Charakter wird durch den Einfluss des Metalles stark herabgesetzt, wodurch seine Affinität zur Alkylgruppe wesentlich abnehmen muss. Der zweite thermische Factor, welcher bei der Einwirkung von Alkylhaloïden auf Natrium-Malonester in Betracht kommt, wird durch die Frage beeinflusst, ob die Gesammtenergie der Atome in der Alkylgruppe durch Bindung an den Methinkohlenstoff vollständiger als an den Sauerstoff in gebundene Energie und Wärme übergehen würde, eine Frage, die zur Erscheinung der Tautomerie[3]) in innigster Be-

---

[1]) Geht man von folgender Ansicht (Journ. für prakt. Chem. N. F. 68, 439) aus: »Die Valenz eines Atoms ist lediglich ein rohes Maass für die Resultante der gebundenen, mittelbar und unmittelbar wirkenden, chemischen Kräfte, die am Atom zur Geltung kommen«, so repräsentirt die sogenannte mehrfache Bindung eine Stelle im Molekül, wo potentielle Energie aufgespeichert ist. Besonders bei Kohlenstoffderivaten muss dieses Verhältniss stets in Betracht gezogen werden, da gerade für den an vier einwerthige Elemente gebundenen Kohlenstoff charakteristisch ist, dass seine Energie fast nur im gebundenen Zustand vorhanden ist (vergl. ebenda 495).

[2]) Es ist bemerkenswerth, dass dieses so wichtige Verhältniss, welches eine so einfache Lösung von vielen sonst unverständlichen organischen Erscheinungen gewährt (vergl. Journ. für prakt. Chem. N. F. **60**, 296—300), so wenig Berücksichtigung gefunden hat.

[3]) Tautomerie ist eine leicht reversible, atomare, intermolekulare Neutralisationserscheinung, die durch Stellungsänderung von Wasserstoff zur Geltung kommt. Merotropie [vergl. Journ. für prakt. Chem. N. F. 42, 19; 46, 208; 60, 287 (Fussnote)] ist eine irreversible, durch Heranziehung fremder chemischer Kräfte, mit Structuränderung im Molekül vor sich gehende Neutralisationserscheinung.

ziehung steht. Da die Enolconstitution des Malonesters labil ist und die Ersetzung eines Wasserstoffes der Methylen- durch die positivere Alkyl-Gruppe den negativen Typus der Verbindung noch vermindert, so muss die Anlagerung des Alkyls an den ungesättigten Methinkohlenstoff eine vollständigere atomare Neutralisirung herbeiführen, als an den Sauerstoff des Natriummalonesters, daher auch eine vollkommene gegenseitige Ueberführung der Gesammtenergie der Atome der C_nH_{2n+1}. CH-Gruppe und der von den negativen Gruppen in gebundene Energie und Wärme. Obwohl diese Betrachtungen auf dem Boden unserer experimentellen Kenntnisse stehen, wurden neue Versuche angestellt, um sie durch das Experiment weiter zu bestätigen.

Der Ersatz von einem Wasserstoffatom im Natriummethylat und Natriumäthylat durch die negative Carbäthoxylgruppe geht nicht nur mit theilweiser Ueberführung der freien Energie des Metalles in gebundene Energie und Wärme vor sich, sondern es findet, da das Natrium im Natrium-Glykollsäureester und Natrium-Milchsäureester nicht neutralisirt ist, der gleiche Vorgang mit dem daran gebundenen Sauerstoff statt. In Folge dieser Herabsetzung der freien Energie an Sauerstoff und Natrium, daher an den Stellen in den betreffenden Verbindungen, wo der Angriff eines Alkyljodids erfolgen muss, liess es sich voraussehen, dass die Natriumderivate der Ester gegen Methyljodid und Aethyljodid stabiler als die Alkoholate sind. Der Versuch bestätigte die Voraussetzung, denn die Natriumderivate der Glykollsäure- und Milchsäure Ester werden viel schwieriger als Natriummethylat und Natriumäthylat von Methyljodid und Aethyljodid angegriffen. Einen weiteren Verlust an freier Energie erleidet das Metall und der daran gebundene Sauerstoff des Natrium-Milchsäureesters durch Verwandelung der Methyl- in die Carbäthoxyl-Gruppe. Auch dieser Schluss wurde durch das Experiment bestätigt, da Methyljodid und Aethyljodid leichter auf Natrium-Milchsäure- als auf Natrium-Tatronsäure-Ester einwirken.

Man kann Natrium-Malonester als aus Natriumpropylat entstanden denken, indem die Wasserstoffe, bis auf ein Atom, durch negative Gruppen[1]) ersetzt sind:

$$CH_3.CH_2.CH_2.ONa \qquad H_5C_2OOC.CH:C<^{OC_2H_5}_{ONa}.$$

Wenn es daher auf die directe Ersetzung des Natriums durch eine Alkylgruppe ankäme, so müsste dieser Vorgang viel schwieriger beim Natrium-Malonester als beim Natriumpropylat stattfinden. Der Versuch wurde nicht nur mit dem Propylat, sondern gleichzeitig mit

[1]) Bekanntlich tritt ein ungesättigtes Doppelkohlenwasserstoff-System als negatives Radical auf.

Natriummethylat und Natriumäthylat angestellt. In allen Fällen zeigte es sich, dass Methyljodid und Aethyljodid in alkoholischer Lösung viel leichter auf den Ester als auf die Alkoholate einwirken. Bedeutend saurer als Malonsäure- ist Acetessigsäure-Ester, und vom Natracetessigester konnte man mit Sicherheit annehmen, dass bei Anwendung von Methyljodid die directe Substitution des Metalles durch Methyl nur bei erhöhter Temperatur und mit geringer Ausbeute an *O*-Methylderivat vollbracht werden konnte. Anstatt einer endothermischen, handelt es sich aber um eine stark exothermische Umsetzung, und die Bildung des *C*-Methylderivates erfolgt ungleich leichter als die Aetherbildung bei den angeführten Alkoholaten.

Betrachtet man daher die *C*-Synthesen aus Alkylhaloïden und Verbindungen wie Natriummalon- und Natracetessig-Ester, die das Metall an Sauerstoff gebunden enthalten, vom Gesichtspunkt der Energieverhältnisse und des Neutralisationsgesetzes, so handelt es sich nicht um anomale, sondern um gesetzmässige Vorgänge[1]).

Chloressigester und Natrium-Malonester.

Auf in Aether dargestellten Natrium-Malonester wirkt Chloressigester langsam bei gewöhnlicher Temperatur ein; nach zehn Tagen wurde die ätherische Lösung farblos und neutral, und der gelblich gefärbte Niederschlag bestand grösstentheils aus Kochsalz. Höchst bemerkenswerth ist der Unterschied, der hervortritt, wenn man anstatt Aether trocknes Benzol anwendet. Das Natrium wirkt langsamer auf eine benzolische als auf eine ätherische Malonesterlösung, und das Natriumderivat haftet fester am unangegriffenen Draht. In Folge dessen muss man die Vollendung der Umsetzung durch Umrühren mit einem Glasstab, Stehenlassen und Wiederholung der Operation, bis das Metall verschwunden ist, zu Stande bringen. Auch die Einwirkung des Chloressigesters verläuft in Benzol weniger schnell als in ätherischer Lösung; nach 12 Stunden war nur etwa die Hälfte des Natriumderivates in Lösung gegangen, in einem Tage war es zum grösseren Theil verschwunden. Das Rohr, dessen Inhalt eine gelbliche Farbe hatte, wurde 8 Stunden auf 80° erhitzt; am Boden hatte sich eine geringe Menge einer amorphen Substanz abgesetzt. Die Lösung war klar und hatte eine schwach röthlich-gelbe Farbe angenommen; beim durchfallenden Lichte war sie schwach opalisirend. Sie zeigte sich als neutral gegen Lakmus.

Die aus 3 g Malonester dargestellte benzolische Lösung des Additionsproductes wurde in eine Stöpselflasche gebracht, zwei Tropfen Wasser zugefügt

---

[1]) Vergl. diese Berichte 38, 29 [1905].

und geschüttelt. Die Lösung wurde bald trübe, und ein weisser Niederschlag fing an sich abzusetzen, welcher ziemlich rasch zunahm. Nach 24 Stunden wurde abfiltrirt, der Niederschlag zunächst mit Benzol und dann mit absolutem Alkohol ausgewaschen. Dieser Körper war fast reines Kochsalz und wog 1.07 g (Theorie 1.14 g).

Obwohl der obige Versuch keine andere Deutung zulässt, als dass das primär gebildete Product durch Zufügung des Wassers einem Zerfall unterliegt, so wurden die Löslichkeitsverhältnisse des Kochsalzes in Benzol bei Gegenwart von Aethenyltricarbonsäureester untersucht. Zunächst wurde eine solche Lösung mit zwei Tropfen Wasser versetzt und nach Ausscheidung des Kochsalzes in ein Rohr gebracht, dasselbe zugeschmolzen und bei verschiedenen Temperaturen bis auf 250° erhitzt. In keinem Fall gelang es, das Kochsalz auf diese Weise wieder in Lösung zu bringen. Auch beim Erhitzen von Natriumchlorid, Aethenyltricarbonsäureester und Benzol im zugeschmolzenen Rohr bis zu 250° blieb das Salz ungelöst.

Zur Darstellung des Additionsproductes erhitzt man den in sechs Theilen Benzol dargestellten Natriummalonester mit Chloressigester (etwa 0.2 g mehr als die theoretische Menge) im Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade, bis die Lösung neutral oder fast neutral wird[1]), wobei sich wenig einer amorphen, orange gefärbten Substanz allmählich absetzt.

In benzolischer Lösung kann Chloressig-Natriummalon-Ester[2]) Monate lang aufbewahrt werden; im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, fängt der Zerfall in Kochsalz bei etwa 150° an und wird erst bei 200° vollendet. Auch gegen die gewöhnlichen, dissociirenden Lösungsmittel weist diese Lösung eine auffallende Stabilität auf. Entfernt man das Lösungsmittel durch Erhitzen der Lösung im Vacuum (12 mm), wobei das Luftrohr mit einem Phosphorpentoxyd-Trockenrohr in Verbindung war, zunächst auf 40°, dann durch halbstündiges Erhitzen im kochenden Wasserbade, so bleibt eine gelbliche oder gelblich rothe, dicke Flüssigkeit zurück, die sich beim Stehen mit einem Häutchen bedeckt und nun eine weit geringere Beständigkeit gegen Reagentien zeigt. Im Vacuum verliert bei Zimmertemperatur dieses Oel in den ersten Tagen etwas rascher, dann sehr langsam an Gewicht, was wohl durch die schneller vor sich gehende Verflüchtigung des vorhandenen Malonesters bedingt wird: nach vier

---

[1]) Merkwürdiger Weise ist die Lösung, die man auf diese Weise erhält tiefer orange gefärbt als die im zugeschmolzenen Rohr erhaltene. Bei diesen Versuchen ist auf Reinheit und vollkommene Trockenheit der Substanzen und Gefässe möglichste Sorgfalt verwandt worden.

[2]) Durch diese Bezeichnung sollen nur die Bestandtheile der Verbindung zum Ausdruck kommen.

monatlichem Stehen im Vacuum fand noch Gewichtsverlust statt. Beim andauernden Erhitzen im Vacuum bei 100° blieb als Rückstand mit wenig einer organischen Substanz verunreinigtes Kochsalz zurück.

1.4229 g Oel, im Schiffchen, verlor (im Zulkowsky'schen Apparat) nach 10 Minuten bei 56° (Acetondampf, 12 mm Druck) 0.231 g; nach nochmals 10 Minuten 0.003 g und bei der Wiederholung 0.0024 g an Gewicht. Das Oel wurde etwas dicklicher, löste sich aber noch vollkommen in trocknem Benzol. 1.112 g von diesem Präparat wurde mit Wasser gut durchgeschüttelt, das Oel abfiltrirt und das Filtrat zur Natrium- und Chlor-Bestimmung benutzt.

1.1129 g Sbst.: 0.2528 g Na_2SO_4, 0.1235 g Cl.

$C_{11}H_{18}O_6ClNa$. Ber. Cl 11.5, Na 7.5.
Gef. » 11.1, » 7.3.

Eine zweite Probe wurde nach halbstündigem Erhitzen im Acetondampf (12 mm) zur Molekulargewichtsbestimmung verwandt:

0.470 g Sbst.: Erniedrigung 4.67°; Lösungsmittel: 13.059 g Benzol.

$C_{11}H_{18}O_6ClNa$. Ber. 304.5. Gef. 300.0.

Die Substanz wurde weitere 15 Minuten im Acetondampf (12 mm) erhitzt und zu einer zweiten Bestimmung angewandt:

0.321 g Sbst.: Erniedrigung 4.875°; Lösungsmittel: 12.682 g Benzol.

Ber. 304 5. Gef. 306.2.

Sämmtliche Versuche, die Stellung des Natriums und des Chlors zu ermitteln, sind an der Tendenz des Körpers, in Natriumchlorid zu zerfallen, gescheitert. Trocknes Kohlenstoffdioxyd auf die Lösung in Benzol ist ohne Wirkung, dagegen gab durch Phosphorpentoxyd scharf getrocknete Salzsäure nach kurzem Durchleiten eine Fällung von fast reinem Natriumchlorid in fast quantitativer Menge. Durch Zusatz von Eisessig (100-proc.) wird die klare Benzollösung sofort weiss und trübe; nach einigen Minuten begann sich ein weisser Niederschlag abzusetzen, der beim Stehen zunahm und aus Natriumchlorid und einer in Gruppen von Nadeln krystallisirenden Substanz bestand. Diese war in so geringer Quantität vorhanden, dass Absonderung nicht gelang.

Zu einem Rohr, dessen Inhalt aus Chloressig-Natriummalon-Ester bestand [1]), der aus 3 g Malonester in Benzol dargestellt war, wurden 1.5 g reines Acetylchlorid (salzsäurefrei) gefügt und das Rohr, unter Ausschluss von Feuchtigkeit, zugeschmolzen. Die Flüssigkeit wurde sofort dickflüssiger und weniger klar, aber nach kurzem Stehen nahm sie die frühere Consistenz und Durchsichtigkeit an, wobei sich eine geringe Menge eines krystallinischen Niederschlages ausschied. Da nach einer Woche bei Zimmertemperatur keine weitere Aenderung stattfand, wurde das Rohr zunächst auf 45°, dann auf 75° erhitzt, wobei die Fällung nur wenig zunahm. Nach achtstündigem Er-

[1]) Um Zutritt von Feuchtigkeit möglichst abzuhalten, wurde in den folgenden Versuchen ein so chargirtes Rohr angewandt.

hitzen auf 100° hatte sich ein weisser Niederschlag gebildet, welcher, nach Abfiltriren und Auswaschen mit trocknem Aether, 0.799 g wog und aus fast reinem Natriumchlorid (Theorie 1.099 g) bestand.

Einem zweiten Rohr wurde 0.5 g Jod (Theorie für 0.43 g Na: 2.35 g J) zugesetzt und der Inhalt bis zu dessen Lösung durchgeschüttelt. Es bildete sich ein dicker, scheinbar amorpher Niederschlag, welcher beim Stehen theilweise in Lösung ging, indem die Flüssigkeit mehr dünnflüssig wurde. Das Rohr wurde bei verschiedenen Temperaturen bis auf 120° erhitzt; der Niederschlag nahm zu, ohne dass das Halogen verbraucht wurde.

Auch Versuche, welche darauf hinzielten, das Chlor durch Acylradicale zu ersetzen, sind erfolglos geblieben.

Der Inhalt eines Rohres wurde mit 4.3 g trocknem benzoësaurem Silber vermischt; da ein steifes Gemisch entstand, wurden noch 20 g Benzol zugegeben. Bei gewöhnlicher Temperatur fand keine oder sehr geringe Umsetzung statt, die erst nach 8 Stunden im kochenden Wasserbade vollendet war. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, auf einem Thonteller getrocknet und mehrmals mit Benzol ausgezogen. Derselbe bestand aus einem Gemisch von Silberchlorid und Natriumbenzoat in theoretischen Quantitäten. Das Filtrat war frei von Halogen und Natrium.

Ein anderer Versuch mit essigsaurem Silber ergab ein analoges Resultat.

Chloressigester und Natrium-Aethylmalonester.

Zur Darstellung einer neutralen Lösung des Chloressig-Natriumäthylmalon-Esters in Aether muss ein kleiner Ueberschuss des Chloressigesters angewandt und das Gemisch längere Zeit erhitzt werden, wobei sich meistens ein geringer Niederschlag absetzt und die Lösung eine schwach opalisirende Schwefelfarbe annimmt, oder das Gemisch muss im zugeschmolzenen Rohr auf 50—60° erhitzt werden. Im letzten Falle erhält man eine Lösung, die im reflectirten Lichte milchig und gelblich ist, während sie im durchfallenden Lichte fast chromgelb erscheint. In Gegenwart von Aether ist die Substanz ziemlich beständig, indessen findet im zugeschmolzenen Rohr langsame Zersetzung bei 100° statt. Sehr empfindlich ist die Lösung gegen Wasser; Zusatz einer sehr geringen Menge reicht aus, um Natriumchlorid fast quantitativ abzuscheiden. Beim Verdunsten des Aethers im Vacuum blieb ein milchiges oder gelbliches, fast gallertartiges Oel zurück, das nicht zum constanten Gewicht gebracht werden konnte. Die zur Natriumbestimmung benutzte Probe stand 3 Stunden unter fortwährendem Evacuiren im Vacuum (12 mm).

1.2848 g Sbst.: 1.2714 g Na_2SO_4.

$C_{13}H_{22}O_6ClNa$. Ber. Na 6.9. Gef. Na 6.8.

Da Chloressig-Natriumäthylmalon-Ester nicht gereinigt werden kann, so wurde, zur Beurtheilung der Frage der Einheitlichkeit des

Körpers, die mit Anwendung reinen Aethylmalonesters hergestellte, ätherische Lösung zunächst mit verdünnter Natronlauge ausgezogen. Da nach Ansäuern, Ausziehen des alkalischen Extractes mit Aether und Verdunsten wenig eines Oeles zurückblieb, so hatte Verseifung bei der Einführung des Essigesterradicals nur im geringen Verhältniss stattgefunden. Der neutrale Antheil (22.3 g) wurde im Vacuum (8.5 mm) fractionirt: 60—125°: 1 g; 140—146°: 2.2 g; 146—152° (grösstentheils 146—148°): 16.9 g; 152—170°: 1.3 g; 170—180°: 0.5 g.

Demnach handelt es sich bei der Umsetzung von Chloressig- mit Natriumäthylmalon-Ester in ätherischer Lösung um eine ziemlich glatte Reaction.

Leichter als in Aether ist eine neutrale Lösung des Additionsproductes in Benzol darzustellen. Beim Zusatz des Chloressigesters geht der Natrium-Aethylmalonester (auf 5 g Aethylmalonester wurden 25 g Benzol angewandt) schnell in Lösung, wobei diese sich fast zum Kochen erhitzt. Die gelbe Lösung wird auf dem Wasserbade erwärmt, dabei wird sie zunächst orange, dann roth. Nach mehrstündigem Erhitzen ist die Lösung meistens neutral, anderenfalls setzt man einige Tropfen des Chloressigesters hinzu und erhitzt wieder. Auch bei wochenlangem Stehen bei Zimmertemperatur wird die Benzollösung neutral, und in diesem Falle ist sie orange anstatt roth.

Im allgemeinen decken sich die Eigenschaften dieser Lösung mit denen, welche die Benzollösung von Chloressig-Natriummalon-Ester zeigt. Auch bei diesem Additionsproduct bewirken Spuren von Wasser sofort den Zerfall in Natriumchlorid. Beim Zusatz einer geringen Menge von Jod wurde die Lösung dickflüssiger, darauf schied sich ein anscheinend amorpher Niederschlag ab. Auf das Natrium wirkte das Halogen wahrscheinlich nicht ein, da die Farbe erst nach sehr langem Stehen verschwand. Durch Acetylchlorid ging die rothe in eine strohgelbe Farbe über, worauf sich Natriumchlorid langsam ausschied. Dieselbe Zersetzung bewirkte Salzsäure, nur ging sie in diesem Fall schnell von statten.

Nach dem Verjagen des Benzols, zuletzt durch halbstündiges Erhitzen auf 100° im Vacuum, blieb eine dicke, rothe Flüssigkeit zurück, die sich in Benzol wieder zu der beständigen rothen Lösung auflöste. Wird sie mit absolutem Aethylalkohol umgerührt, so bildet sich schnell ein anscheinend amorpher, bräunlich rother Niederschlag, welcher allmählich weiss wird und nun aus nicht ganz reinem Natriumchlorid besteht. Die gleiche Wirkung übte absoluter Methylalkohol aus, nur ging die Aenderung bedeutend schneller vor sich. Viel beständiger war die Substanz in Aether- und Essigester-Lösung, die eine milchig

falbe Farbe besitzt und aus der sich erst nach einem Tage ein geringer Niederschlag ausschied.

Das zur Molekulargewichtsbestimmung angewandte Oel wurde 40 Minuten im Vacuum (12 mm) im Acetondampf (bei langsamem, trocknem Luftstrom) erhitzt.

0.7685 g Sbst.: Erniedrigung 3.339°, Lösungsmittel 12.6318 g Benzol.

$C_{13}H_{22}O_6ClNa$. Ber. Na 332.5. Gef. Na 316.8.

Zu der Benzollösung wurden zwei Tropfen Wasser gesetzt und der nach einigen Tagen abfiltrirte Niederschlag, zunächst mit Benzol, dann mit Aether abgewaschen.

0.7685 g Sbst.: 0.1317 g NaCl.

$C_{13}H_{22}O_6ClNa$. Ber. NaCl 17.6. Gef. NaCl 17.1.

Chloressigester und Natrium-Methylmalonester.

Obwohl sich die Reaction schon bei Zimmertemperatur zum weitaus grösseren Theil vollendete, wurde das Gemisch auch nach längerem Sieden nicht neutral. Selbst in Benzollösung ist es in diesem Falle schwieriger als mit Natrium-Aethylmalonester, eine neutrale Lösung zu erhalten. Der Vorgang verläuft wie beim Aethylderivat; die zuerst gelbe Lösung wurde beim Erhitzen auf dem Wasserbade orange. Nach drei Stunden zeigte die Lösung nur sehr schwache alkalische Reaction, die beim weiteren Erhitzen allmählich verschwand; gleichzeitig bildete sich in geringer Menge ein anscheinend amorpher Körper. Nach Verjagen des Benzols im Vacuum blieb ein dickes Oel zurück, das, wie die vorhergehend beschriebenen, analogen Verbindungen, durch Wasser, Methylalkohol und Alkohol in Natriumchlorid und den substituirten Malonester zerfiel.

Chloressigester und Natrium-Propylmalonester.

In ätherischer Lösung wirkt Chloressigester leicht auf das Natriumderivat ein; die Addition geht zum grösseren Theil bei Zimmertemperatur vor sich, wobei man eine klare, gelbe Lösung erhält. Auch in diesem Falle war völlige Neutralität erst durch längeres Erwärmen herbeizuführen, das die Bildung von wenig eines Niederschlags mit sich brachte. In Benzol handelte es sich zunächst um eine orangefarbene Lösung, deren Farbe beim Erhitzen in roth überging, und die nach 8 Stunden neutral war. Das beim Verdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende, dicke, rothe Oel verhielt sich gegen Reagentien wie die schon beschriebenen Additionsproducte.

Verhalten der Chloressig-Natriumalkylmalon-Ester.

Beim Erhitzen von Proben der drei Verbindungen in Benzollösung in zugeschmolzenen Röhren zeigte sich kein wesentlicher Un-

terschied in ihrem Verhalten; die Zersetzung in Natriumchlorid fing bei 120—140° an und war erst gegen 200° eine vollständige.

In den folgenden Versuchen wurden gleichzeitig je 1 ccm der bei den Synthesen erhaltenen Benzollösungen mit 0.5 ccm des Reagens versetzt.

Methylalkohol.

Methylderivat. Klare Lösung, die nach einem Tage milchig wurde; nach 5 Tagen hatte sich ein geringer Niederschlag abgesetzt. Nach 3 Monaten war ein voluminöser, gelber Niederschlag entstanden.

Aethylderivat. Wenig getrübte Lösung, nach einem Tage eine fast weisse, schwere Fällung.

Propylderivat. Klare Lösung, die sich erst nach etwa 5 Tagen trübte und nach 10 Tagen einen Niederschlag gab. Nach 3 Monaten wie das Methylderivat.

Gegen Aethylalkohol verhielten sich die Lösungen in gleicher Weise, nur ging der Zerfall langsamer von statten.

Aether.

Methylderivat. Getrübte Lösung, aus welcher nach 1 Tage ein geringer Niederschlag ausfiel; in 5 Tagen war viel von einem orangefarbenen Körper, nach 3 Monaten ein voluminöser, gelblicher Niederschlag entstanden.

Aethylderivat. Wie beim Methylderivat, nur ging die Zersetzung langsamer vor sich. Nach 3 Monaten ein fast weisser Niederschlag.

Propylderivat. Klare Lösung, die nach 5 Tagen keine Aenderung erlitt. Nach 3 Monaten ein orangefarbener, voluminöser Niederschlag.

Essigester.

Methylderivat. Sehr geringer gelber Niederschlag; nach 5 Tagen wurde die Lösung trübe, ohne dass eine weitere Ausscheidung stattfand. Nach 3 Monaten ein gelblicher, voluminöser Niederschlag.

Aethylderivat. Klare Lösung, die milchig wurde; nach 10 Tagen eine geringe Fällung. Nach 3 Monaten ein weisser, schwerer Niederschlag.

Propylderivat. Klare Lösung, die sich in 10 Tagen nicht änderte. Nach 3 Monaten ein voluminöser, orangefarbener Niederschlag.

Chloroform.

Bei allen drei Derivaten blieben die Lösungen mehrere Tage klar; nach 3 Monaten entstand aus dem Aethylproduct ein weisser Niederschlag und aus den anderen Derivaten voluminöse, gefärbte Fällungen.

Aus diesen und den schon beschriebenen Versuchen über das Verhalten der benzolfreien Körper geht deutlich die gegen Zersetzung stark schützende Wirkung des Benzols hervor, nur beim Wasser kommt sie nicht zum Vorschein. Die Alkohole bedingen eine langsame Zersetzung, hingegen üben Essigester und Chloroform nur einen

sehr schwach dissociirenden Einfluss aus. Im allgemeinen stellt das Propylderivat den beständigsten Körper dar.

Chloressigester und Natracetessigester.

In Gegenwart von trocknem Aether ist die Einwirkung bei Zimmertemperatur sehr langsam; beim Erwärmen des Gemisches setzte sich Natriumchlorid in reichlicher Menge ab. Auch auf in Benzol dargestellten Natracetessigester wirkt Chloressigester bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam ein; aber nach sechsstündigem Erhitzen des Gemisches zeigte die orange Flüssigkeit nur sehr schwache alkalische Reaction.

Zu den folgenden Versuchen wurde diese Benzollösung mit dem gleichen Volumen der angeführten Reagentien versetzt.

Methylalkohol. Sofort trübe und nach zwei Tagen ein in der farblosen Flüssigkeit suspendirter, gelber Niederschlag, welcher nach 15 Tagen dichter und weiss wurde.

Aethylalkohol. Wie mit Methylalkohol, nur dass die Flüssigkeit und der Niederschlag gefärbt blieben.

Aether. Wie mit Methylalkohol, nur wurde der Niederschlag nicht ganz weiss.

Essigester. Wie mit Aethylalkohol.

Chloroform. Schwache Trübung. Erst nach 4 Tagen ein geringer Niederschlag, welcher sehr langsam zunahm.

Zusatz von Spuren Wasser reichten hin, um die Kochsalzabspaltung sofort herbeizuführen.

Nach Verjagen des Benzols und halbstündigem Erhitzen des Rückstandes auf 100° im Vacuum (12 mm) blieb der Chloressig-Natracetessig-Ester als eine dicke, orange, schwach milchige Flüssigkeit zurück, die zu den folgenden Versuchen diente.

Benzol. Fast klare Lösung, woraus sich beim Stehen ein geringer Niederschlag ausschied.

Methylalkohol. Starke Trübung; nach einer Stunde ein bedeutender Niederschlag, welcher nach 6 Tagen noch gelblich war.

Aethylalkohol. Wie mit Methylalkohol, nur dass die Fällung compact und weiss wurde.

Aether und Essigester. Wie mit Methylalkohol.

Chloroform. Wenig getrübte Lösung, woraus erst nach mehreren Tagen ein geringer, gelblicher Niederschlag fiel.

Der Körper ist demnach bedeutend leichter zersetzlich, als einer der oben beschriebenen Malonesterderivate.

Chloressigester und Natrium-Aethylacetessigester.

Die Zunahme der Beständigkeit der Additionsproducte in der Malonesterreihe durch Einführung von Alkyl an die Stelle von Wasser-

stoff zeigt sich beim Acetessigester. Beim Aethylacetessigester lässt sich das Additionsproduct auch in Aether darstellen.

Von Wasser wird das Additionsproduct sofort, von Methyl- und Aethyl-Alkohol langsam zersetzt. Nach Verjagen des Lösungsmittels und Erhitzen des Rückstandes im Vacuum auf dem Wasserbade blieb eine fast rothe, dicke Flüssigkeit zurück, die von Methylalkohol und Essigester klar aufgenommen, aber beim Stehen zersetzt wurde.

Vergleich zwischen der Leichtigkeit der Bildung von *O*- und *C*-Alkylderivaten.

In der ersten Versuchsreihe wurden, in Kolben von möglichst gleicher Grösse, die mit Rückflusskühlern versehen waren, je 0.8 g Natrium in 11.1 g Methylalkohol (I), 11.6 g Aethylalkohol (II), 12.1 g Propylalkohol (III), 12.1 g Isopropylalkohol (IV) und 14.1 g Milchsäureäthylester (V) aufgelöst; ferner wurden zu drei Kolben, die je eine Auflösung von 0.8 g Natrium in 10 g Aethylalkohol enthielten, 4.5 g Acetessigester (VII), 5.4 g Tartronsäureäthylester (VI) und 5.6 g Malonsäureester (VIII) gefügt. Die Kolben enthielten daher, neben 10 g eines Alkohols, die 0.8 g Natrium entsprechende Menge der Natriumderivate der betreffenden Verbindungen. In jeden der Kolben wurde ein Thermometer gesenkt, und, nach Zusatz von 5.2 g Methyljodid, die Temperaturänderungen nach gewissen Zeitintervallen gemessen.

Uebersicht der Einwirkung von Methyljodid.

Zeitverlauf in Minuten	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
2	0.5°	3°	1.5°	0°	1°	0°	5°	62°
6	10	22	14	1	5	0	24	48
8	14.5	29	20	1	6.5	0.5	53	40
12	20.5	28	27	4	8	0.5	43	32
20	15	20	23	14	8	1	25	22

Es tritt bei diesen Versuchen[1]) klar hervor, dass ein grosser Unterschied zwischen der Leichtigkeit der Methylirung beim Natrium-,

[1]) In Betreff der Geschwindigkeit der Aetherbildung bei den drei ersten Alkoholaten stimmen die Resultate mit denen von Hecht, Conrad und Brückner (Zeitschr. für physikal. Chem. 4, 298) überein. Eine bemerkenswerthe Ausnahme scheint beim Natriumisopropylat (IV) vorzuliegen, denn die Reaction ging zunächst langsam vor sich; nach Verlauf von zwölf Minuten war die Temperaturerhöhung geringer als beim Natrium-Milchsäureester. Dieses anomale Verhalten des Isopropylats ist unzweifelhaft durch die merkwürdige Eigenschaft des Körpers, sich mit Isopropylalkohol zu einem festen Körper zu ver-

Malon- und Natracetessig-Ester und andererseits den betreffenden Natriumcarbinolaten herrscht. Malonester ist von sauererer Natur als α-Milchsäureester, trotzdem wirkt Methyljodid auf das Natriumderivat ersteren Esters ungleich heftiger ein; nach einigen Minuten reagirt das Gemisch neutral, während das Gemisch beim Natrium-Milchsäureester noch nach mehrtägigem Stehen stark alkalisch war. Etwas langsamer als auf Natrium-Malonester wirkt Methyljodid auf Natracetessigester ein; nach fünf Minuten war die Umsetzung jedoch vollendet, und das Gemisch war neutral. Analog, wie oben beim Methyljodid beschrieben, wurde das Verhalten von Aethyljodid untersucht.

Es wurden Lösungen von 0.8 g Natrium in 11.6 g Aethylalkohol (I), 12.1 g Propylalkohol (II), 13.5 g Glykolsäureäthylester (III) und 14.1 g Milchsäureäthylester (IV) verglichen mit einer solchen von 0.8 g Natrium in 10 g Alkohol, zu welcher 5.6 g Malonester (V) zugefügt wurden.

Uebersicht der Einwirkung von Aethyljodid.

Zeitverlauf in Minuten	I	II	III	IV	V
4	0°	0°	0°	0°	17°
6	0.5	0.5	0	0	45
10	2	2	0	0	34
20	5	4	0	0	23
40	7	5	0	0	7

Die ausgeführten Versuche mit Milchsäure- und Malon-Ester sind deshalb nicht ganz vergleichbar, weil das Natriumderivat des Ersteren in Gegenwart der Muttersubstanz, das des Letzteren in Gegenwart des Alkohols vorhanden waren. In den folgenden Versuchsreihen wurde die gleiche Anzahl von Molekülen der Natriumderivate in Gegenwart eines Alkohols der Einwirkung des Methyljodids unterworfen.

I. 0.95 g Natrium in 12.5 g Propylalkohol.

II. 0.49 g Natrium in 10 g Aethylalkohol und Zusatz von 2.5 g Milchsäureester.

III. 0.36 g Natrium in 10 g Aethylalkohol und Zusatz von 2.5 g Malonester.

IV. 0.31 g Natrium in 10 g Aethylalkohol und Zusatz von 2.5 g Aethylmalonester.

---

einigen (de Forcrand, Compt. rend. **114**, 301), bedingt — ein Vorgang, welcher mit Energieverlust verbunden ist. Im vorliegenden Versuche erstarrte die Lösung von 0.8 g Natrium in 12.1 g Isopropylalkohol zu einer festen Masse, auf die Methyljodid zuerst nur langsam einwirkte. Nach Verlauf von 12 Minuten fing das Gemisch an, flüssig zu werden, und dann ging die Umsetzung rascher als beim Natrium-Milchsäureester vor sich.

Zu jedem der Gemische wurde ein Ueberschuss (5.8 g) an Methyljodid hinzugefügt.

Uebersicht mit Methyljodid.

Zeitdauer in Minuten	I	II	III	IV
2	2⁰	1⁰	32⁰	10⁰
4	6	2	28	25
6	22	3	24	23
10	41	6	19	19
20	25	8.5	10	10
30	17	8	7	7

Die Resultate entsprechen den bei den vorhergehenden Versuchen erhaltenen, da die Umsetzungen bedeutend schneller mit dem Natriumderivat des Propylalkohols als dem des Milchsäureesters, aber langsamer als mit Natrium-Malon- und Natrium-Aethylmalon-Ester vor sich gingen.

Welchen grossen Einfluss das Lösungsmittel auf den Verlauf solcher Reactionen ausüben kann, ergiebt sich aus den folgenden Versuchsreihen, in denen die Natriumderivate in Gegenwart von wasserfreiem Benzol dargestellt wurden und Methyljodid (5.8 g) in Anwendung kam.

I. 2.5 g Milchsäureester zu einem Gemisch von 0.49 g Natriumdraht und 10 g Benzol hinzugesetzt. Es fand sofort eine energische Reaction statt, und das Metall löste sich unter Bildung einer rothen Lösung.

II. 2.5 g Malonester, 0.36 g Natriumdraht und 10 g Benzol. Das Natriumderivat ist in Benzol nur wenig löslich.

III. 2.5 g Aethylmalonester, 0.31 g Natriumdraht und 10 g Benzol. Das Natriumderivat ist in Benzol ziemlich löslich.

Uebersicht mit Methyljodid.

Zeitdauer in Minuten	I	II	III
2	1⁰	1⁰	5⁰
4	2	2	22
6	3	3	25
8	3	3	22
20	4	4	14

Die Umsetzungen mit Natrium-Milchsäureester und Natrium-Malonester blieben, auch nach eintägigem Stehen, unvollendet, die Gemische wurden aber dann nach kurzem Erhitzen neutral; mit Natrium-Aethylmalonester war Neutralität dagegen schon nach kurzem Stehen eingetreten. Durch den Einfluss der Löslichkeit im Benzol ist demnach beim Natrium-Malonester und Natrium-Aethylmalonester das Verhältniss der Leichtigkeit einer Einwirkung des Jodids nicht nur umgekehrt, sondern es handelt sich bei ersterem Derivat um eine verhältnissmässig träge Reaction. Auch der in Alkohol so bedeutende

Unterschied in der Leichtigkeit der Umsetzung beim Natrium-Milchsäureester und Natrium-Malonester wird durch die Löslichkeit ersteren Derivates aufgehoben.

Tufts College, Mass., U. S. A.

---

562. Martin Freund: Untersuchungen über das Thebaïn.

[Dritte Abhandlung, aus dem chem. Laborat. des physikalischen Vereines zu Frankfurt a./M.]

(Eingegangen am 14. August 1905[1]).)

Wie ich durch frühere Untersuchungen[2]) nachgewiesen habe, steht Thebaïn zu Morphin und Codeïn in naher Beziehung. Während Letztere von einem tetrahydrirten Phenanthren hergeleitet wurden, habe ich Thebaïn als Derivat eines dihydrirten Phenanthrens aufgefasst. Von den drei Sauerstoffatomen des Thebaïns, $C_{19}H_{21}NO_3$, sind zwei als ».OCH_3« vorhanden; von dem dritten habe ich auf Grund der Spaltung des Thebaïns in Thebaol und Methyloxäthylamin angenommen, dass es einem Oxazinring angehört und dementsprechend die Formel:

$$\begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \end{matrix} > C_{14}H_8 < \begin{matrix} O\,.\,CH_2 \\ N(CH_3) \end{matrix} > CH_2$$

aufgestellt, welche sich an die von Knorr für Morphin und Codeïn eingeführte Betrachtungsweise anlehnte.

Nun sind in letzter Zeit durch Vongerichten[3]), Pschorr[4]) und Knorr[5]) verschiedentlich Beobachtungen gemacht worden, welche Zweifel erwecken, ob die bisher vertretene Anschauung in Bezug auf die Bindungsweise des dritten Sauerstoffatoms richtig sei. Ich habe deshalb die Einwirkung von Grignard-Lösungen auf Thebaïn studirt, in der Hoffnung, dabei auf Producte zu stossen, die vielleicht geeinet sein könnten, einen Beitrag zur Beantwortung dieser Frage zu liefern.

Thebaïn reagirt lebhaft mit magnesiummetallorganischen Verbindungen; mit einer aus Brombenzol und Magnesium bereiteten ätherischen Lösung zusammengebracht, verwandelt sich das Alkaloïd glatt in eine Base von der Zusammensetzung $C_{25}H_{27}NO_3$, welche also aus Thebaïn, $C_{19}H_{21}NO_3$, durch Aufnahme der Elemente von 1 Mol. Benzol entstanden ist und aus später zu erörternden Gründen »Phenyl-dihydrothebaïn« benannt werden soll. Dass bei dieser Addition das dritte

[1]) Die Abhandlung konnte durch eine versehentliche, bei der Correctur eingetretene Verzögerung im Ferienheft nicht mehr zum Abdruck gelangen.

[2]) Diese Berichte 32, 168 [1899]; 30, 1357 [1897].

[3]) Diese Berichte 33, 355 [1900].

[4]) Diese Berichte 35, 4381 [1902].

[5]) Diese Berichte 37, 3503 [1904].

Sauerstoffatom eine Rolle spielt, ergiebt sich aus den Eigenschaften der neuen Base. Dieselbe enthält nämlich, ausser zwei $.OCH_3$- noch eine Hydroxyl-Gruppe, welche ihr sauren Charakter verleiht, sodass sie nicht nur mit Säuren, sondern auch mit Basen Salze bildet.

Die Fähigkeit, so überaus leicht und quantitativ mit Grignard-Lösungen zu reagiren, könnte zu der Vermuthung führen, dass jenes Sauerstoffatom in Form einer Carbonylgruppe vorhanden sei. Hiergegen ist aber zu bemerken, dass sich Thebaïn gegen Hydroxylamin sowohl wie gegen Phenylhydrazin indifferent verhält. Magnesiummetallorganische Verbindungen addiren sich aber nicht nur an Carbonylgruppen, sondern auch an Sauerstoff in ringförmiger Bindung, unter Sprengung derselben z. B. an Aethylenoxyd[1]).

Enthielte Thebaïn thatsächlich einen Oxazinring, so könnte die Bildung einer Base mit sauren Eigenschaften nur unter Sprengung der Sauerstoffbindung in folgender Weise sich vollzogen haben:

$$\begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \end{matrix}\!>C_{14}H_8<\!\begin{matrix} O-CH_2 \\ N(CH_3) \end{matrix}\!>CH_2$$

$$\rightarrow \begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \end{matrix}\!>C_{14}H_8<\!\begin{matrix} OH \\ N(CH_3).CH_2.CH_2.C_6H_5. \end{matrix}$$

Dass die Reaction aber nicht in dieser Weise verlaufen ist, ergiebt sich aus dem Abbau der neuen Base durch erschöpfende Alkylirung. Sie ist tertiär und liefert ein Jodmethylat von der Zusammensetzung $C_{25}H_{27}NO_3.CH_3J$, welches entsprechend der Formel:

$$\begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \end{matrix}\!>C_{14}H_8<\!\begin{matrix} OH \\ N.CH_2.CH_2.C_6H_5 \\ H_3C\;\;CH_3\,J \end{matrix}$$

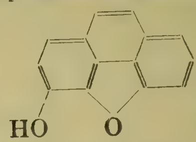
bei der Behandlung mit Alkali den Stickstoff in Form der Verbindung $(CH_3)_2N.CH_2.CH_2.C_6H_5$ abspalten müsste. Es entsteht aber dabei glatt, ohne Aminentwickelung, eine neue tertiäre Base, $C_{26}H_{29}NO_3$, die ich »*des-N*-Methylphenyldihydrothebaïn«[2]) benenne, welche unter nochmaliger Aufnahme von Jodmethyl ein Methylat liefert, $C_{27}H_{32}NO_3J$, das nunmehr glatt in Trimethylamin und einen stickstofffreien Körper vom Schmp. 148° sich spalten lässt. Letzterer besitzt aber nicht, wie man erwarten sollte, die Zusammensetzung $C_{24}H_{22}O_3$, sondern ist um »CH_2« ärmer, hat also die Formel $C_{23}H_{20}O_3$.

Ehe ich auf die Constitution dieser Verbindungen und des stickstofffreien Körpers, den ich als »Phenyl-dihydrothebenol« bezeichne, zu sprechen komme, möchte ich zuvor darauf aufmerksam

[1]) Vergl. Grignard, Compt. rend. 136, 1260.

[2]) In Bezug auf das Präfixum »*des*« vergl. Willstätter, Ann. d. Chem. 317, 268.

machen, dass Vongerichten[1]) durch eingehende Versuche für das Morphenol, ein Spaltungsproduct des Morphins, die Constitution:

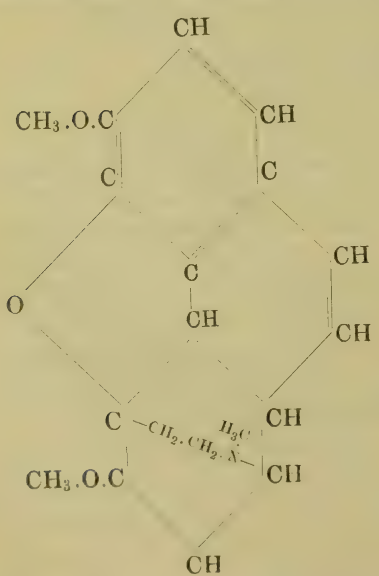


erwiesen und damit die Discussion eröffnet hat, ob der Complex des Morphenols im Molekül des Morphins präexistirt oder ob seine Bildung erst beim Abbau des Alkaloïds eintritt.

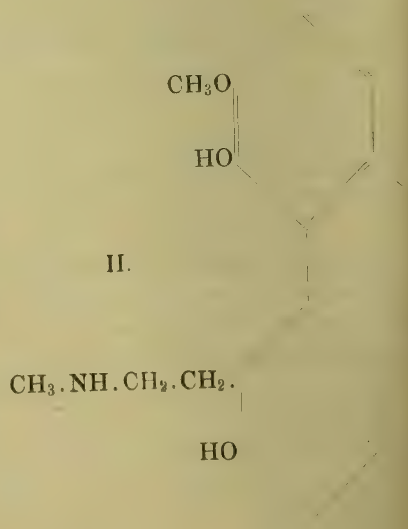
Die vorliegenden Versuche sprechen für die Richtigkeit der ersten Hypothese, und es wäre somit auch im Thebaïn ein derartiger Complex anzunehmen. Da von den drei Sauerstoffatomen dieses Alkaloïds zwei als Methoxylgruppen vorhanden sind, so müsste also das dritte einem Ring angehören, wie er im Diphenylenoxyd sich vorfindet, und es würde somit nicht der Rest $O.CH_2.CH_2.N.CH_3$, sondern der Complex $CH_2.CH_2.N.CH_3$ mit dem Phenanthrengerüst verbunden sein.

Ist man auf Grund des experimentellen Materials zur Zeit auch noch nicht im Stande, mit Sicherheit zu sagen, an welcher Stelle dieser Rest angegliedert ist, so möchte ich doch der Vermuthung Ausdruck geben, dass er als Brücke in einem reducirten Benzolkern vorhanden ist. Demzufolge möchte ich für das Thebaïn die Formel I

I.

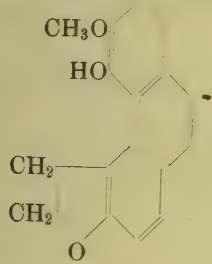


II.



[1]) Diese Berichte 33, 355 [1900].

zur Discussion stellen[1]), welche dem früher von mir durchgeführten Abbau des Alkaloïds über Thebenin (II) und Thebenol (III) zum Pyren (IV) Rechnung trägt. Die Thebeninbildung würde also nur

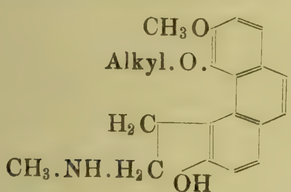
III. 

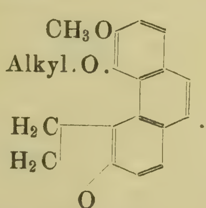
IV. 

ein unter Wasseranlagerung und in anderer Richtung erfolgender Wiederabspaltung verlaufender Vorgang sein; die Thebenin-Formel weist zwei Phenolhydroxyle auf, wie dies nach den Beobachtungen von Pschorr und Massaciu[2]) auch erforderlich ist.

Beim Uebergang in Thebenol dient das von der Methoxylgruppe herstammende Hydroxyl zur Bildung eines hydrirten Furanringes, der also nicht — wie ich früher angenommen habe — schon im Thebenin vorhanden ist, sondern sich — wie Pschorr und Massaciu festgestellt haben — erst nachträglich schliesst.

Dementsprechend wäre den früher von mir in Gemeinschaft mit Holthoff beschriebenen Alkylthebeninen, wie Methebenin, Aethebenin etc., Formel IV, den bei der erschöpfenden Alkylirung daraus hervorgehenden Alkylthebenolen Formel V zuzuschreiben:

IV. 

V. 

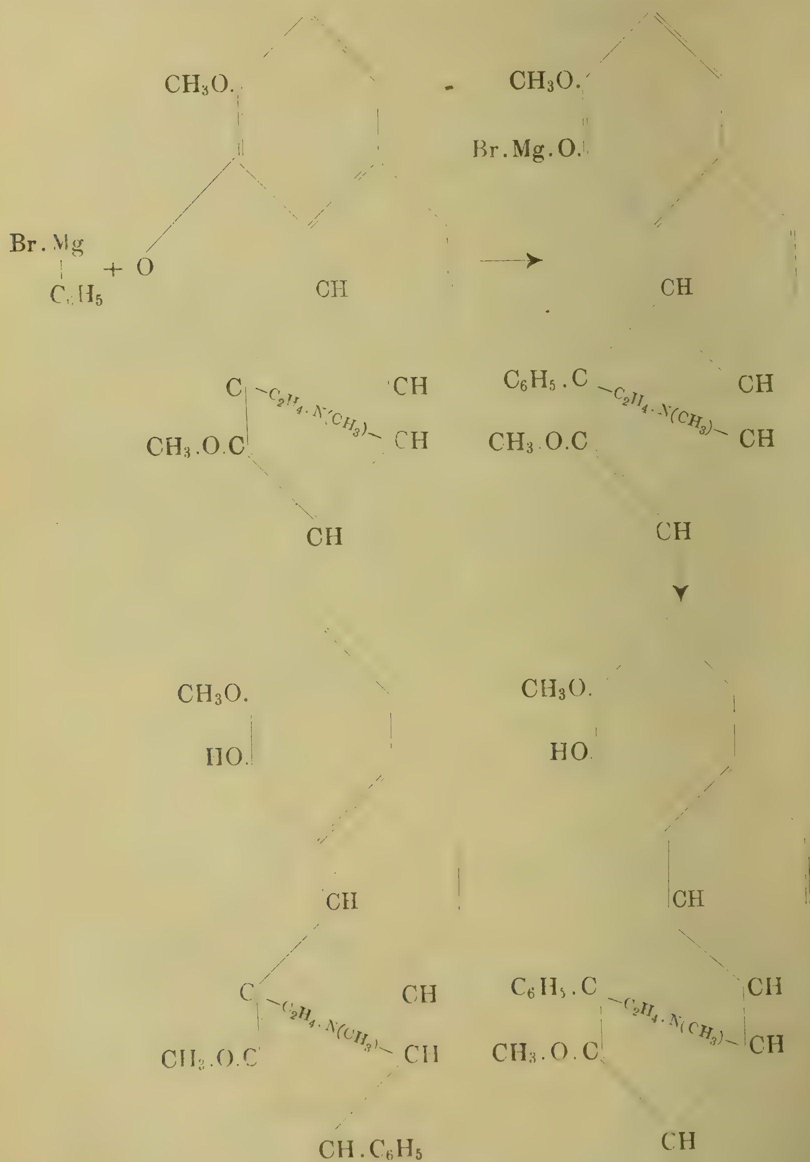
Dass in der That von den zwei im Thebenin vorhandenen Hydroxylen das bei der Verseifung der Methoxylgruppe entstehende an dem Ringschluss sich betheiligt, geht aus dem weiter unten besprochenen Abbau des Phenyldihydrothebaïns mit Sicherheit hervor.

---

[1]) Dass das Kohlenstoffatom des reducirten Benzolkerns, an welchem die Methoxylgruppe haftet, mit einem der Nachbarkohlenstoffatome durch eine Doppelbindung verknüpft ist, hat Knorr (diese Berichte 36, 3074) durch Verwandlung des Codeïns in Codeïnon und Thebenin nachgewiesen.

[2]) Diese Berichte 34, 2780 [1901].

Was zunächst die Entstehung dieser Base anbetrifft, so dürfte die bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Thebaïn sich vollziehende Reaction in folgender Weise zu interpretiren sein.

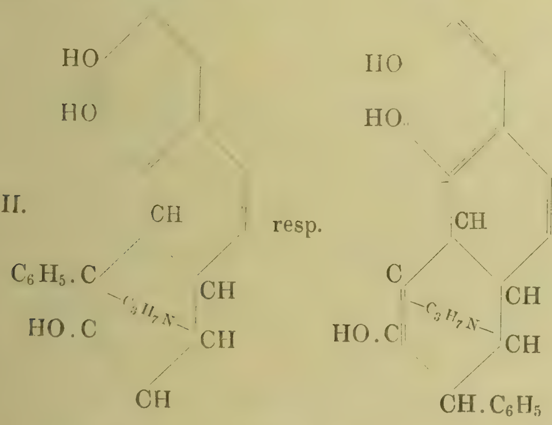


VII VI.

Die Reaction bestände also lediglich in der Sprengung des Diphenylenoxydringes; ausser Formel VI käme auch Formel VII in Betracht, derzufolge die Addition des Grignard-Reagens analog wie bei einem conjugirten System benachbarter Doppelbindungen in Stellung 1.4 unter Entstehung einer neuen Doppelbindung sich vollziehen würde [1]).

Legt man eine dieser beiden Formeln zu Grunde, so entsteht zunächst die Frage, ob sich die grosse Beständigkeit, welche Phenyldihydrothebaïn im Gegensatz zum Thebaïn gegen Säuren aufweist, damit erklären lässt. Vielleicht lässt sich ein Grund dafür in dem Umstand erblicken, dass ein normales Benzolderivat — wie solche beim Uebergang von Thebaïn in Thebenin und Alkylthebenin gebildet werden — aus der Phenylbase durch einfache Hydrolyse nicht entstehen kann, und dass damit die Tendenz zur Sprengung des Ringes in Fortfall kommt. Selbst beim Erhitzen mit starker Salzsäure unter Druck, wobei Thebaïn in Morphothebaïn übergeht, erleidet das Phenyldihydrothebaïn keine weitere Veränderung als Abspaltung der beiden an Sauerstoff gebundenen Methylgruppen unter Bildung von »Norphenyldihydrothebaïn« (Formel VIII resp. IX).

VIII. resp. IX.



Auch gegen Essigsäureanhydrid ist Phenyldihydrothebaïn beständig; kocht man es damit, so wird nur der Hydroxylwasserstoff durch Acetyl substituirt.

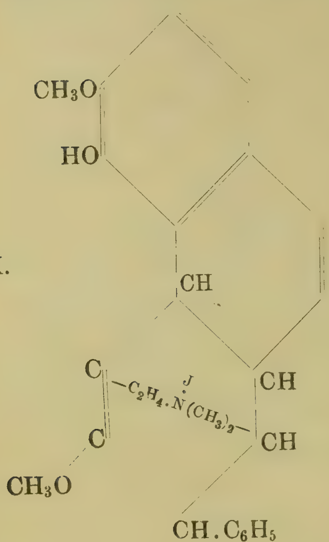
Um die Vorgänge bei der erschöpfenden Alkylirung anschaulich zu machen, möchte ich von den beiden für die Phenylbase aufgestellten Formeln — ohne eine Entscheidung jetzt schon treffen zu können — die zweite (VII) wählen, weil sie besser geeignet scheint,

---

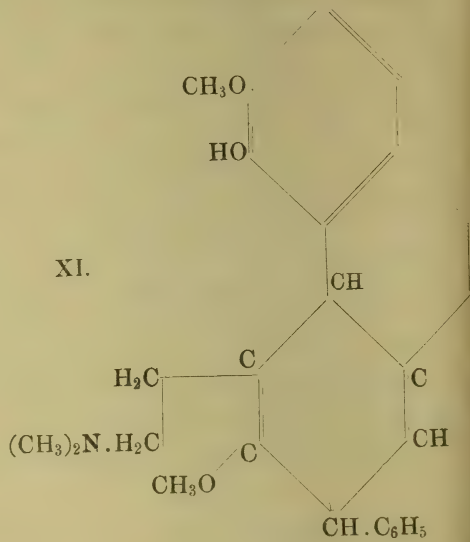
[1]) Vergl. Thiele, Ann. d. Chem. 306, 94 und Kohler, diese Berichte 38, 1203 [1905].

das beim weiteren Abbau öfters beobachtete Auftreten von Benzaldehyd zu erklären. Die erhaltenen Producte lassen sich alsdann in folgender Weise formuliren:

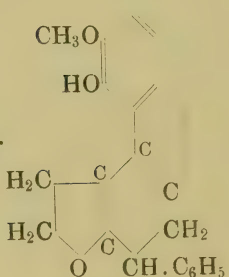
X.



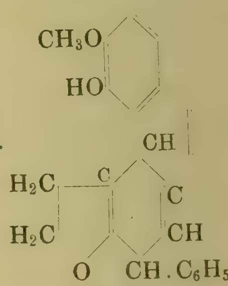
XI.



XIII.



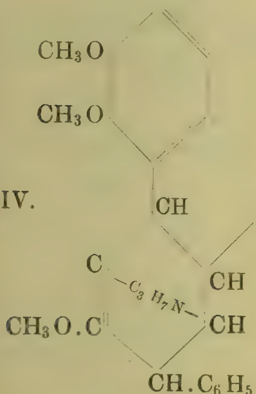
XII.



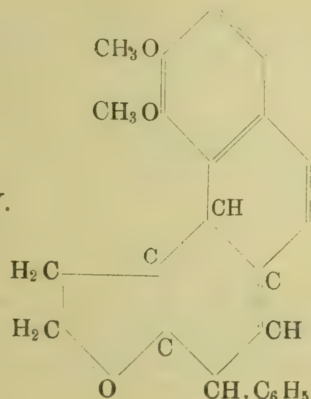
Das Phenyldihydrothebaïnjodmethylat (X) geht also in eine neue, tertiäre Base (XI), das »*des-N*-Methyl-phenyldihydrothebaïn« über, deren Jodmethylat unter Abspaltung von Trimethylamin einen stickstofffreien Körper (VII oder VIII), das »Phenyl-dihydrothebenol«, liefert. Letzterer hat die Zusammensetzung $C_{23}H_{20}O_3$ und enthält somit, wie schon oben erwähnt, »CH_2« weniger als man erwarten sollte, wenn nur Abspaltung von Trimethylamin stattgefunden hätte. Der Mindergehalt erklärt sich durch Verdrängung der Methylgruppe des Methoxyls unter Entstehung eines Hydrofuranringes. Dieser Ringschluss tritt ausserordentlich leicht ein; er erfolgt selbst dann, wenn man die Spaltung des Jodmethylats durch Erwärmen mit alkoholischer Natriumäthylatlösung durchführt. Weitere Versuche haben die Richtigkeit jener Auffassung

bestätigt. Wird in der Phenylbase (VII) das freie Hydroxyl methylirt, so entsteht der »Phenyl-dihydrothebaïn-methyläther« (XIV), welcher keine sauren Eigenschaften mehr besitzt, durch erschöpfende Alkylirung in ganz analoger Weise sich abbauen lässt und ein stickstofffreies Product von der Zusammensetzung $C_{24}H_{22}O_3$ liefert. Letzteres kann auch durch Methyliren von Phenyldihydrothebenol (XII) gewonnen werden und ist als α-»Phenyl-dihydrothebenol-methyläther« (XV) bezeichnet worden.

XIV.



→ XV.



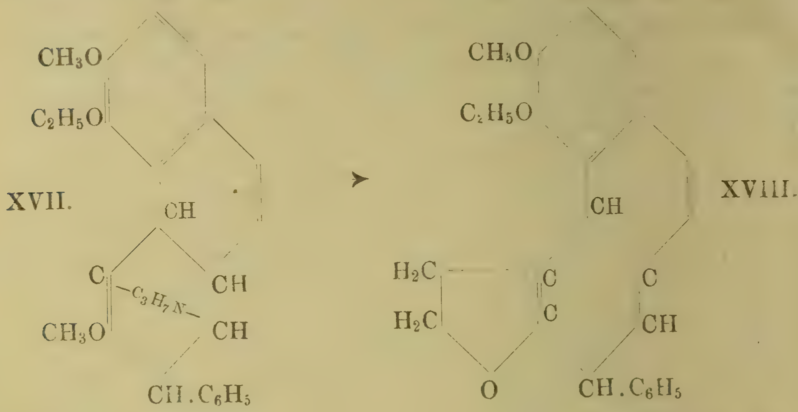
Diese Substanz geht durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt (114—115°) oder durch Kochen mit Amylalkohol oder Essigsäureanhydrid in ein Isomeres vom Schmp. 123—124°, den »β-Phenyl-dihydrothebenol-methyläther« über. Direct wird diese Substanz erhalten, wenn man den Abbau der Base XIV in irgend einer Phase — sei es bei der Umlagerung ihres Jodmethylates in die »*des*«-Base oder bei der Spaltung des Jodmethylates der »*des*«-Base — durch Kochen mit stark concentrirtem Alkali bewirkt. Die Isomerie beruht anscheinend auf verschiedener Stellung der Doppelbindung, und man könnte der β-Verbindung die Formel XVI zuschreiben.

XVI.



Wird »Aethyl« anstelle von »Methyl« in die Hydroxylgruppe der Phenylbase (VII) eingeführt, so entsteht eine Verbindung (XVII), bei

deren Abbau sich das eingeführte Aethylradical im stickstofffreien Product $C_{25}H_{24}O_3$, dem »Phenyl-dihydrothebenol-äthyläther« (XVIII), wieder vorfindet:



XVII. ➤ XVIII.

und hierdurch ist bewiesen, welches von den beiden in Frage kommenden Sauerstoffatomen an der bei der Entstehung der Thebenole sich vollziehenden Ringbildung betheiligt ist.

Die Phenylbase erscheint als Substitutionsproduct einer Verbindung, die aus Thebaïn durch Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen unter Sprengung des Sauerstoffringsystems entstanden zu denken ist, und ich habe sie daher als »Phenyl-dihydrothebaïn« bezeichnet.

Ein Dihydrothebaïn ist früher von mir und Holthoff[1]) durch Reduction von Thebaïn mit Alkohol und Natrium hergestellt worden. Der Abbau desselben bot Schwierigkeiten dar, und es gelang damals nur der Nachweis, dass eine tertiäre Basis vorlag, welche bei der erschöpfenden Alkylirung Trimethylamin abspaltete; ein stickstofffreier Körper konnte nicht gefasst werden. Ich habe dieses Dihydrothebaïn jetzt nochmals untersucht, um zu ermitteln, ob es als Stammsubstanz der Phenylbase betrachtet werden kann. Hierauf deutete die schon damals beobachtete Alkalilöslichkeit des Dihydrothebaïns. In der That enthält Letzteres, ebenso wie die Phenylbase, ein Phenolhydroxyl, welches der Methylirung zugängig ist, sodass die Formel $C_{19}H_{23}NO_3$ aufgelöst werden kann in:

$$\begin{matrix}(CH_3O)_2 \\ HO\end{matrix}\!>\!C_{16}H_{13}:N.CH_3 \longrightarrow \begin{matrix}(CH_3O)_2 \\ CH_3O\end{matrix}\!>\!C_{16}H_{13}:N.CH_3.$$

Dihydrothebaïn — Dihydrothebaïnmethyläther

[1]) Diese Berichte 32, 175 [1899].

Das Jodmethylat dieses Dihydrothebaïnmethyläthers liefert, mit Alkali behandelt, eine tertiäre Base, welche sich wiederum mit Jodmethyl vereinigt:

$$(CH_3O)_3C_{16}H_{13}:N(CH_3)_2J \longrightarrow (CH_3O)_3C_{16}H_{12}.N(CH_3)_2$$

$$\downarrow$$

$$(CH_3O)_3C_{16}H_{12}.N(CH_3)_3J,$$

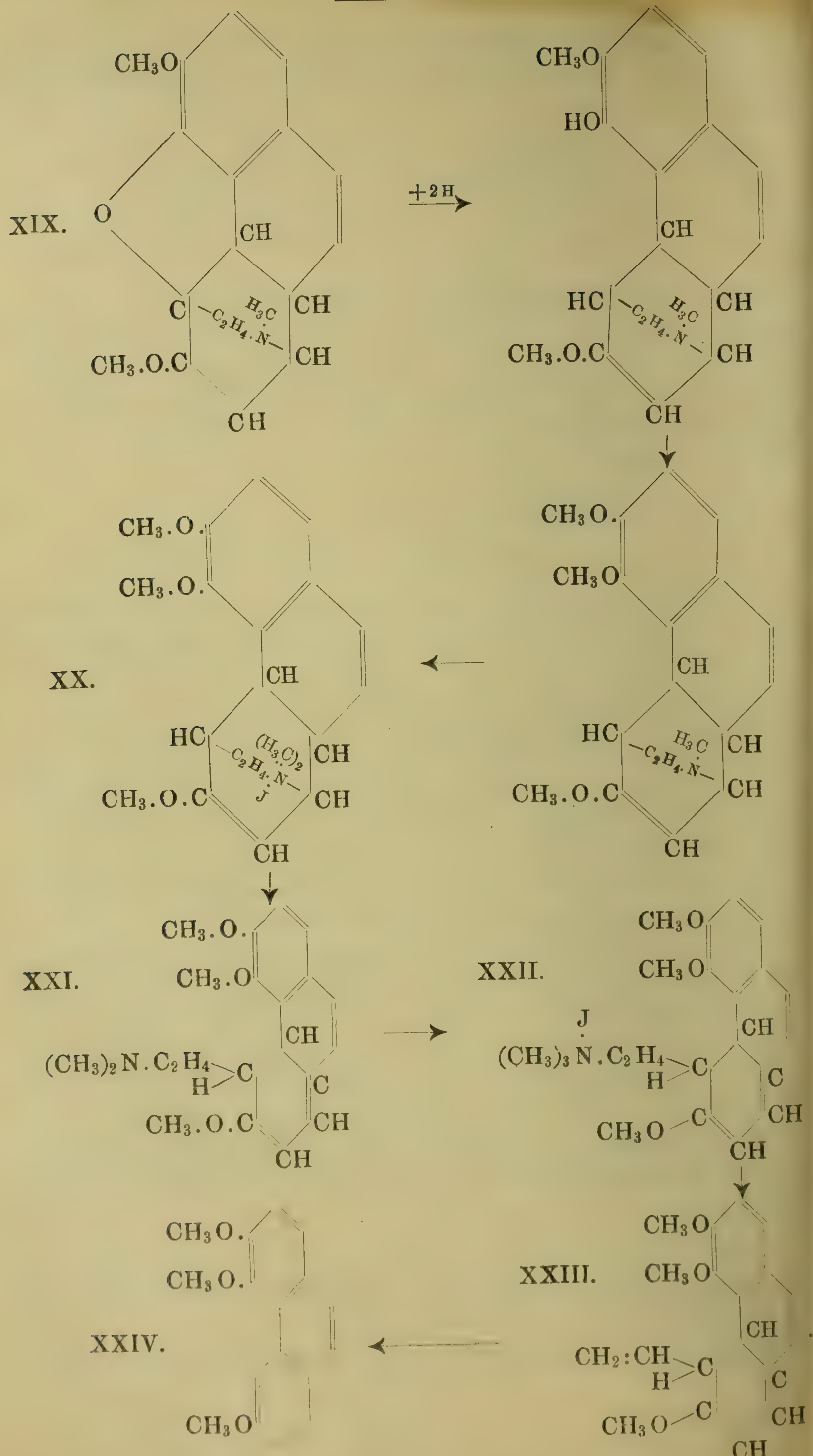
und dieses Jodmethylat zerfällt in Trimethylamin und einen Körper, der als Methylthebaol, $(CH_3O)_3C_{14}H_7$, erkannt wurde. Die beiden Kohlenstoffatome, durch deren Vermittelung bei dem stickstofffreien Spaltungsproduct der Phenylbase (Verbindung XII resp. XIII) die Furanringbildung zu Stande kommt, werden hier also, vermuthlich als Aethylen, abgespalten:

$$(CH_3O)_3C_{16}H_{12}.N(CH_3)_3J + KOH$$
$$= KJ + H_2O + C_2H_4 + (CH_3O)_3C_{14}H_7.$$

Dieser Abbau beweist, dass die Erwartung, in welcher ich seiner Zeit die Reduction des Thebaïns unternahm, sich nicht erfüllt hat. Ich hatte vermuthet, dass dabei Absättigung einer Kohlenstoffdoppelbindung eintreten würde unter Entstehung einer in die Reihe des Morphins resp. Codeïns gehörenden Verbindung. Thatsächlich findet aber die Addition des Wasserstoffs am dritten Sauerstoffatom statt, unter Aufspaltung des Ringes, welchem dieses Atom als Glied angehört. Mit der früheren Annahme eines Oxazinringes im Thebaïn würde sich das Verhalten des Dihydroderivates beim Abbau nicht deuten lassen. Legt man dagegen die neue Thebaïnformel zu Grunde, so bietet sich der Erklärung keine Schwierigkeit dar.

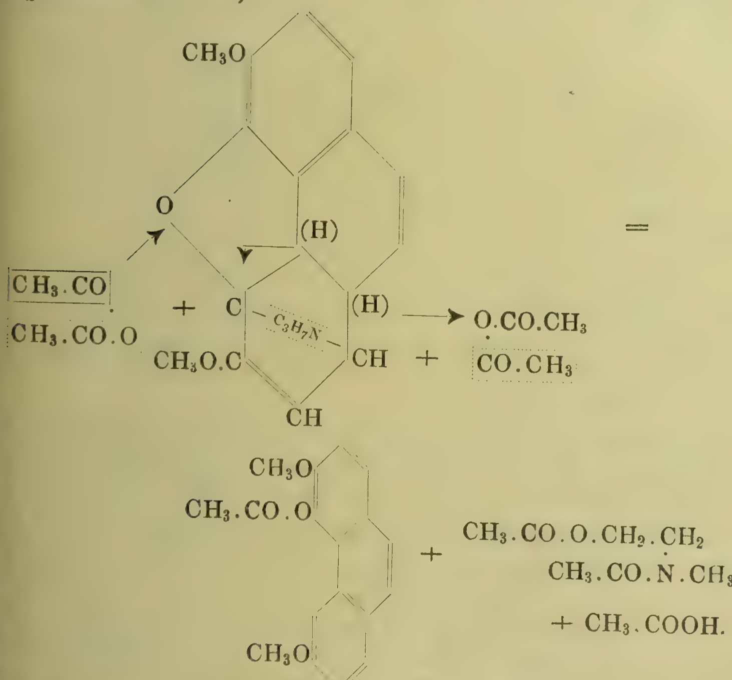
Das Jodmethylat (XXII) zerfällt jedenfalls zunächst in Jodwasserstoff, Trimethylamin und ein Derivat eines Dihydrophenanthrens (XXIII). Derartige partiell hydrirte Systeme haben eine grosse Tendenz, in normale Derivate überzugehen, und es sind Fälle bekannt[1]), in welchen, um dies zu ermöglichen, Kohlenstoffseitenketten abgespalten werden. Ein solcher Fall liegt wohl auch hier vor, und das Bestreben ist anscheinend so gross, dass das hypothetische Zwischenproduct (XXIII) unmittelbar nach seiner Bildung in Aethylen und Methylthebaol (XXIV) zerfällt.

[1]) Vergl. Guareschi und Grande, Chem. Centralblatt 1898, II, 544 und Knoevenagel, diese Berichte 36, 2814 [1903].


XIX.
+2 H
XX.
XXI.
XXII.
XXIII.
XXIV.

Der Abbau des Dihydrothebaïnmethylesters verläuft also ganz ebenso wie derjenige der Phenylbase, bis auf die letzte Phase, wo Abspaltung der Kohlenstoffseitenkette stattfindet. Dass diese in der Phenylbase dem Abbauproduct erhalten bleibt, beruht möglicherweise auf einer anderen Lagerung der Doppelbindungen in den *des*-Basen, oder es ist vielleicht das verschiedene Verhalten dadurch bedingt, dass ein leicht bewegliches Wasserstoffatom durch die Phenylgruppe substituirt worden ist.

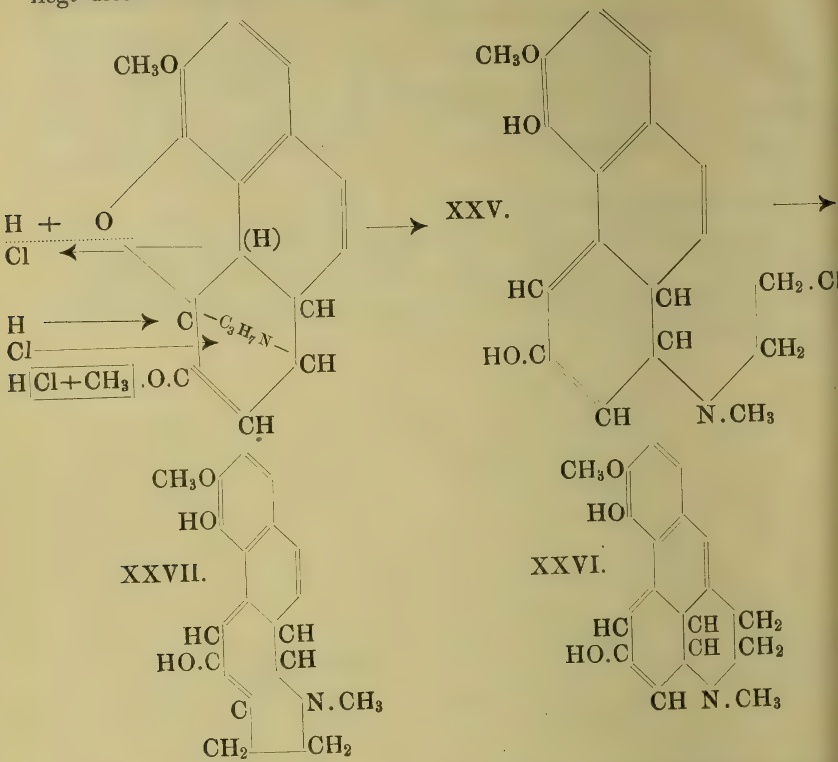
Eine Ablösung, ähnlich derjenigen wie sie beim Abbau des Dihydrothebaïnmethyläthers zum Methylthebaol vor sich geht, muss nunmehr auch bei der früher von mir beobachteten Spaltung des Thebaïns mittels Essigsäureanhydrid in Methyloxäthylamin und Acetylthebaol angenommen werden[1]):



Wenn eine derartige totale Ablösung der Brücke erfolgen kann, so wird man auch mit der Möglichkeit zu rechnen haben, dass unter gewissen Bedingungen nur am Kohlenstoffende die Brücke

[1]) Die Stellung der Substituenten im Acetylthebaol, welche durch den von mir durchgeführten Abbau zum Acetylthebaolchinon und zur Methoxylphtalsäure nur unvollkommen bestimmt war, ist durch Pschorr's schöne Synthese des Chinons [diese Berichte 35, 4407 (1902)] mit Sicherheit festgelegt worden.

sich öffnet, ohne dass die Stickstoffbindung sich löst. Wahrscheinlich liegt dieser Fall bei der Entstehung des Morphothebaïns vor.



Es würde sich also zunächst ein Zwischenproduct bilden, und es ist anzunehmen, dass die Verbindung, welche bei der Morphothebaïndarstellung zuerst entsteht, und welche Howard für ein saures Salz ansprach, das Chlorhydrat einer solchen chlorhaltigen Substanz (XXV) ist, die leicht Chlorwasserstoff verliert, wobei ein neues Ringsystem (XXVI resp. XXVII) entstehen kann.

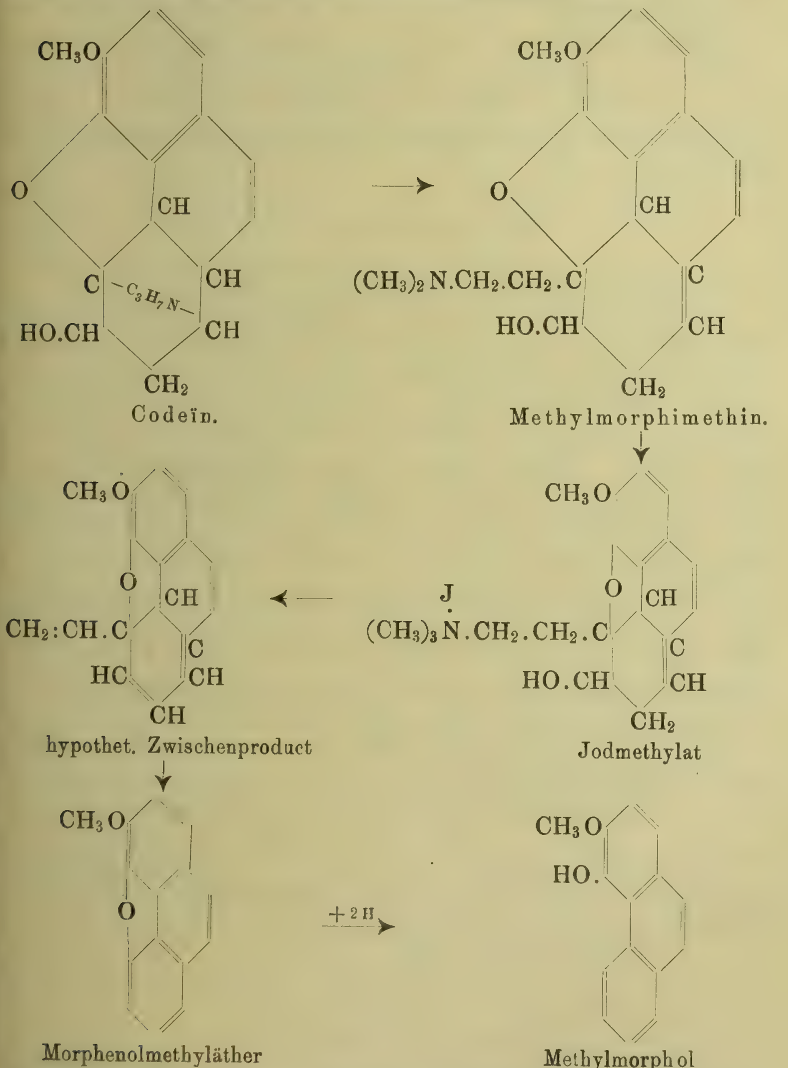
Die neue, für das Thebaïn aufgestellte Formel lässt dieses nicht mehr als Derivat eines dihydrirten, sondern als Abkömmling eines tetrahydrirten Phenanthrens erscheinen, und es wären demzufolge Morphin und Codeïn von einem Hexahydrophenanthren herzuleiten.

Die grössere Beständigkeit, welche Morphin und Codeïn im Vergleich mit Thebaïn gegen saure und alkalische Agentien aufweisen, documentirt sich auch im Verhalten gegen Grignard-Lösungen, denn erstere werden dadurch nicht angegriffen. Diese Differenz beruht jedenfalls nur auf dem verschiedenen Grade der Hydrirung, da die drei Alkaloïde sonst — wie aus Knorr's[1]) Verwandelung des Codeïns

[1]) Diese Berichte 36, 3074 [1903].

über das Codeïnon in Thebenin und Morphothebenin hervorgeht — gleiche Construction besitzen.

Für die nahen Beziehungen derselben liefert der eben beschriebene Abbau des Dihydrothebaïns einen weiteren Beweis, denn er entspricht vollkommen dem durch Vongerichten[1]) ausgeführten Abbau des Codeïns über den Morphenolmethyläther zum Methylmorphol, welcher sich in folgender Weise zur Anschauung bringen liesse:



[1]) Vergl. Vongerichten, diese Berichte **33**, 352 [1900]; **32**, 1521 [1899]; **31**, 51, 2924, 3198 [1898]; **30**, 2439 [1897].

Es ist also einerlei, ob man die beiden Wasserstoffatome, wie es beim Thebaïn geschehen ist, gleich zuerst addirt und dann den Abbau vornimmt oder diesen, wie beim Codeïn, zuerst bewerkstelligt und zum Schluss die Anlagerung des Wasserstoffs herbeiführt. In beiden Fällen werden analoge Producte erhalten, deren Unterschied nur darauf beruht, dass in der Codeïnreihe, auf Grund der höheren Hydrirungsstufe das vorhandene Hydroxyl in Form von Wasser abgeworfen werden kann.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. E. Speyer, der mich bei diesen Versuchen mit grossem Eifer unterstützt hat, sowie der Firma E. Merck - Darmstadt, welche mir in gewohnter Liberalität das kostbare Ausgangsmaterial überlassen hat, möchte ich auch an dieser Stelle bestens danken.

Experimenteller Theil.

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Thebaïn.

50 g Brombenzol wurden mit 8 g Magnesium und 400 ccm absolutem Aether zur Reaction gebracht und in die erhaltene Lösung 50 g gepulvertes Thebaïn portionsweise unter Schütteln und Kühlung eingetragen. Die Hauptmenge des neuen Productes ist in dem halbfesten Bodensatz enthalten, von welchem die ätherische Lösung abgegossen wird. Letztere schüttelt man mit verdünnter Essigsäure durch und fügt die abgetrennte, essigsaure Lösung zum Bodensatz, den man zuvor mit Wasser zersetzt hat. Man fügt eventuell noch etwas verdünnte Essigsäure und Wasser hinzu, bis eine klare Lösung entstanden ist, welche mit concentrirter Jodkaliumlösung im Ueberschuss versetzt wird. Das gewöhnlich ölig ausfallende Jodhydrat wird krystallinisch, wenn man die überstehende Flüssigkeit abgiesst und das Salz mit etwas Alkohol verreibt. Ausbeute ca. 68—70 g. Aus viel kochendem Wasser erhält man Krystalle vom Schmp. 230—232°.

0.204 g Sbst. (getr. bei 110°): 0.4334 g CO_2, 0.1015 g H_2O. — 0.193 g Sbst.: 0.1737 g AgJ (nach Zeisel).

$C_{25}H_{27}NO_3.HJ$. Ber. C 58.02, H 5.40, OCH_3 12.2.
Gef. » 57.86, » 6.09, » 11.4.

Aus Alkohol krystallisirt die Substanz in sechsseitigen Säulen, welche bei 182—184° schmelzen und 1 Mol. Alkohol enthalten.

0.2162 g Sbst. (vacuumtrocken): 0.4543 g CO_2, 0.1173 g H_2O.

$C_{25}H_{27}NO_3.HJ + C_2H_6O$. Ber. C 57.54, H 6.03.
Gef. » 57.30, » 6.02.

Phenyl-dihydrothebaïn.

50 g umkrystallisirtes Jodhydrat wurden mit 25 ccm Alkohol übergossen und unter Erwärmen verdünnte Natronlauge bis zur Lösung

zugefügt. Durch Zusatz von überschüssigem Chlorammonium fällt die Base amorph in weissen Flocken aus, die beim Erwärmen zusammenbacken. Beim Erkalten erhält man eine spröde Masse, welche nach dem Auswaschen und Trocknen im Vacuum genügend rein ist (Analyse I). In fast allen organischen Solventien leicht löslich; aus sehr wenig Alkohol erhält man beim Stehen Säulen, die zwischen 60—65° zu einem durchsichtigen Firniss zusammenschmelzen (Analyse II).

0.1905 g Sbst.: 0.538 g CO_2, 0.1195 g H_2O. — 0.1546 g Sbst.: 0.4385 g CO_2, 0.0988 g H_2O.

$C_{25}H_{27}NO_3$. Ber. C 77.12, H 6.94.
Gef. » 77.04, 77.35, » 6.97, 7.1.

Fügt man zur alkoholischen Lösung starke Natronlauge, so krystallisirt bald das Natriumsalz in filzigen Nadeln aus. Die Base ist gegen Alkali sehr beständig und kann ohne Zersetzung kurze Zeit damit bis zum Schmelzen erhitzt werden. Durch Behandlung mit Natrium und Alkohol wird sie nicht verändert.

Das Chlorhydrat, aus der alkoholischen Lösung der Base durch Zusatz von alkoholischer Salzsäure erhalten, bildet Prismen, welche bei 145—147° aufschäumen und Krystallalkohol enthalten, der ziemlich fest gebunden ist.

0.1803 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.4537 g CO_2, 0.1179 g H_2O.

$C_{25}H_{27}NO_3.HCl + C_2H_6O$. Ber. C 68.72, H 7.20.
Gef. » 68.64, » 7.26.

Aus Wasser krystallisirt, schmilzt das Salz bei 165°. Eine 4-procentige, wässrige Lösung drehte 1.57° nach links.

Das Bromhydrat, aus Wasser krystallisirt, bildet Tafeln, die bei 190—195° aufschäumen.

0.1873 g Sbst. (bei 130° getr.): 0.4368 g CO_2, 0.1004 g H_2O.

$C_{25}H_{27}NO_3.HBr$. Ber. C 63.83, H 5.97.
Gef. » 63.59, » 5.95.

Phenyl-dihydrothebaïn-jodmethylat. Wird die Base, in etwa der gleichen Gewichtsmenge Alkohol gelöst, mit Jodmethyl digerirt, so scheidet sich quantitativ das Methylat ab, welches zur weiteren Verarbeitung rein genug ist. Aus 50-procentigem Alkohol krystallisirt es in Stäbchen vom Schmp. 230—231°.

0.1821 g Sbst.: 0.3926 g CO_2, 0.0987 g H_2O. — 0.2053 g Sbst.: 0.4447 g CO_2, 0.1072 g H_2O.

$C_{26}H_{30}NO_3J$. Ber. C 58.75, H 5.70.
Gef. » 58.76, 59.08, » 6.02, 5.8.

des-N-Methyl-phenyldihydrothebaïn.

Wird das Jodmethylat mit 30-procentiger Kalilauge gekocht, so verwandelt es sich bald in ein öliges Liquidum, das allmählich zähflüssig wird. Man giesst die Kalilauge davon ab, löst in Wasser,

versetzt die filtrirte Lösung mit Salmiak und erwärmt, wobei die in Flocken ausgefallene Base zusammenschmilzt, um beim Erkalten krystallinisches Gefüge anzunehmen. Sie löst sich klar in verdünnter Essigsäure, desgleichen leicht in den meisten Solventien. Die Substanz beginnt gegen 55° zu sintern und ist erst gegen 90° durchgeschmolzen. Ausbeute fast quantitativ.

0.2452 g Sbst. (getr. im Vacuum): 0.685 g CO_2, 0.1637 g H_2O. — 0.2716 g Sbst.: 0.3002 g AgJ (nach Zeisel).

$C_{26}H_{29}NO_3$. Ber. C 77.42, H 7.19, OCH_3 15.38.
Gef. » 76.20, » 7.55, » 14.58.

Die Umsetzung des Jodmethylates lässt sich besser noch durch Kochen mit ca. der zehnfachen Menge von heiss gesättigter Natriumäthylatlösung bewirken. Wenn alles gelöst ist, wird Chlorammoniumlösung zugefügt, die Base mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung verdunstet. Der Rückstand reagirt lebhaft mit Jodmethyl und liefert direct das

des-N-Methyl-phenyldihydrothebaïn-jodmethylat.

Dieses Reactionsproduct dient, nach dem Verjagen des überschüssigen Jodmethyls, zur Darstellung des stickstofffreien Körpers. Rein lässt es sich erhalten durch Verreiben mit Aether und Lösen in sehr verdünntem Alkohol, wobei sich allmählich verfilzte Nadeln abscheiden. Getrocknet sintern dieselben bei 145—155° zu einer trüben Masse zusammen.

0.1733 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.3735 g CO_2, 0.0961 g H_2O. — 0.4578 g Sbst.: 0.3781 g AgJ (nach Zeisel).

$C_{27}H_{32}NO_3J$. Ber. C 59.44, H 5.90, OCH_3 11.37.
Gef. » 58.76, » 6.16, » 10.90.

Phenyl-dihydrothebenol.

Das eben beschriebene, nicht weiter gereinigte Jodmethylat lässt sich sowohl durch Kochen mit concentrirter Kalilauge wie auch mit Natriumäthylatlösung spalten. 20 g wurden mit ca. 150 ccm einer ziemlich gesättigten Auflösung von Natrium in absolutem Alkohol etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade digerirt, wobei reichliche Mengen einer Base entwichen, welche durch das Goldsalz als Trimethylamin charakterisirt wurde. Nach Zusatz von Wasser und Chlorammonium verjagt man den Alkohol zum grössten Theil und schüttelt das in fast quantitativer Menge ausgeschiedene stickstofffreie Product mit Aether aus. Beim Verdunsten erhält man es krystallisirt; in heissem Alkohol ist es ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in langgestreckten, rechtwinkligen, flachen Tafeln vom Schmp. 148—149°. Ausbeute ca. 10 g. Auch aus Eisessig lässt sich der Körper gut kry-

stallisiren. In Chloroform löst er sich leicht; auf Zusatz einer Lösung von Brom in Chloroform tritt Addition ein. Das entstehende Product wurde noch nicht näher untersucht.

0.1918 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.5633 g CO_2, 0.1093 g H_2O. — 0.2812 g Sbst.: 0.1862 g AgJ (nach Zeisel). — 0.2626 g Sbst.: 0.1842 g AgJ (nach Zeisel).

$C_{23}H_{20}O_3$. Ber. C 80.02, H 5.8, OCH_3 9.01.
Gef. » 80.08, » 6.3, » 8.73, 9.25.

Verreibt man die Substanz mit Natronlauge, so geht sie in ihr Natriumsalz über, welches durch Wasser dissociirt wird.

Phenyl-dihydrothebaïn-methyläther.

Versetzt man Phenyldihydrothebaïn (1 Mol.), in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge (1 Mol.) Natriumäthylatlösung und fügt dann *p*-Toluolsulfosäuremethylester (1 Mol.) hinzu, so ist die Reaction nach kurzer Digestion beendet. Man filtrirt dann vom ausgeschiedenen *p*-toluolsulfosauren Natrium ab, dampft etwas vom Alkohol fort und versetzt mit Wasser, wobei sich die Base in Flocken abscheidet, welche durch Erwärmen sich zusammenballen und dann krystallinisch werden. Zur Reinigung kann man sie in Essigsäure lösen und mit Natronlauge, worin sie im Gegensatz zum Ausgangsmaterial unlöslich ist, wieder fällen. Die Substanz beginnt bei 60° zu sintern und ist gegen 70° zu einer zähflüssigen Masse zusammengeschmolzen.

0.1540 g Sbst. (getr. im Vacuum): 0.4367 g CO_2, 0.1008 g H_2O.

$C_{26}H_{29}NO_3$. Ber. C 77.4, H 7.19.
Gef. » 77.3, » 7.27.

Phenyl-dihydrothebaïn-methyläther-Jodmethylat.

Die eben beschriebene Base vereinigt sich lebhaft mit Jodmethyl zum Methylat. Letzteres stellt man bequemer direct, von der Phenyldihydrothebaïnbase ausgehend, dar, indem man 25 g derselben in ca. 15 ccm Alkohol löst, 62 ccm einer Lösung von 2.3 g Natrium in 100 ccm Alkohol und Jodmethyl im Ueberschuss (ca. 30 g) hinzufügt und dann erwärmt. Das Jodmethylat scheidet sich nahezu quantitativ (Ausbeute 35 g) in Krystallen aus. Langgestreckte Tafeln, die bei 209—210° schmelzen.

0.1827 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.3985 g CO_2, 0.0987 g H_2O. — 0.3202 g Sbst.: 0.3832 g AgJ (nach Zeisel).

$C_{27}H_{32}NO_3J$. Ber. C 59.45, H 5.87, OCH_3 17.06.
Gef. » 59.45, » 6.00, » 15.78.

des-N-Methyl-phenyldihydrothebaïn-methyläther.

5 g des Jodmethylates wurden mit einer Lösung von 2.5 g Natrium in ca. 40 ccm Alkohol so lange (ca. ½ Stunde) auf dem Wasserbade

digerirt, bis klare Lösung eingetreten war. Dann wurde der Alkohol zum grössten Theil verdampft, Wasser und Chlorammonium zugefügt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der mit Stangenkali getrockneten ätherischen Lösung hinterblieb die Base als hellgelbes, dickflüssiges Oel. Zur Identificirung wurde das Platindoppelsalz dargestellt, welches amorph ausfällt. Schmp. 125—135°.

0.3292 g Sbst. (getr. im Vacuum): 0.0502 g Pt.

$(C_{27}H_{21}NO_3)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 15.6. Gef. Pt 15.25.

α Phenyl-dihydrothebenol-methyläther.

Die Base vereinigt sich stürmisch mit Jodmethyl zu einem Methylat, welches nach Verdunsten des überschüssigen Jodmethyls als halbfeste, aufgeblähte Masse zurückbleibt. Sie wurde ohne Reinigung mit Natriumäthylatlösung etwa 1 Stunde lang erwärmt, dann Chlorammoniumlösung hinzugegeben, mit Aether ausgeschüttelt und der Verdunstungsrückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Sechsseitige, säulenförmige Krystalle, oft zu Büscheln oder Bündeln zusammengelagert; Schmp. 114—115°. Ausbeute gut. Eine 1-procentige Lösung in Chloroform erwies sich optisch inactiv.

0.1784 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.5281 g CO_2, 0.1054 g H_2O. — 0.1481 g Sbst.: 0.1563 g AgJ (nach Zeisel).

$C_{24}H_{22}O_3$. Ber. C 80.44, H 6.14, OCH_3 17.3.
Gef. » 80.73, » 6.56, » 13.9.

Der Körper lässt sich auch aus dem Phenyldihydrothebenol durch Behandeln mit Natriumäthylatlösung und Jodmethyl erhalten.

β-Phenyl-dihydrothebenol-methyläther.

Wird die α-Verbindung kurze Zeit etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so erhält man beim Umkrystallisiren aus Alkohol unregelmässig ausgebildete, rhomboëdrische Täfelchen, welche bei 123—124° schmelzen. Dieselbe Substanz entsteht, wenn die α-Verbindung ca. ¼ Stunde mit Amylalkohol gekocht oder mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Druckrohr auf 100° erhitzt wird. Beide Isomere liefern, wenn ihre alkoholischen Lösungen mit Natriumäthylatlösungen versetzt werden, lose Additionsproducte, die sich gut krystallisirt ausscheiden. Auf Thon über Natronkalk getrocknet, bilden sie mit Wasser die Ausgangsmaterialien zurück. Das Filtrat enthält Alkali und Alkohol. Die β-Verbindung ist optisch inactiv.

0.1538 g Sbst.: 0.4559 g CO_2, 0.0922 g H_2O. — 0.1866 g Sbst.: 0.5493 g CO_2, 0.1154 g H_2O. — 0.2288 g Sbst.: 0.297 g AgJ (nach Zeisel).

$C_{24}H_{22}O_3$. Ber. C 80.44, H 6.14, OCH_3 17.3.
Gef. » 80.84, 80.28, » 6.66, 6.8, » 17.1.

Phenyl-dihydrothebaïn-äthyläther-Jodmethylat.

14 g trocknes Phenyldihydrothebaïn wurden in 20 ccm Alkohol warm gelöst, 35 ccm einer Lösung, bereitet durch Eintragen von 2.3 g Natrium in 100 ccm Alkohol, und dann ca. 15 g Jodäthyl zugegeben. Dieser grosse Ueberschuss von Jodäthyl wurde genommen, um gleich zu dem Jodäthylat der am Sauerstoff äthylirten Base zu gelangen. Beim Digeriren auf dem Wasserbade tritt aber nur Verätherung ein. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich die Base ölig ab; sie wurde in Aether aufgenommen, mit festem Kali getrocknet und der Verdunstungsrückstand mit wenig Alkohol und Jodmethyl eine halbe Stunde unter Rückfluss gekocht, wobei das Jodmethylat gut krystallisirt ausausfiel. Aus verdünntem Alkohol wird es in langgestreckten, am einen Ende durch ein Doma abgeschlossenen Säulen vom Schmp. 209–210° erhalten.

0.1848 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.4083 g CO_2, 0.1069 g H_2O.

$C_{28}H_{34}NO_3J$. Ber. C 60.11, H 6.08.

Gef. » 60.26, » 6.43.

des-N-Methyl-phenyldihydrothebaïn-äthyläther-Jodmethylat.

5 g dieses Jodmethylates wurden mit circa 50 ccm concentrirter Natriumäthylatlösung etwa eine halbe Stunde gekocht, die klare Lösung mit einer reichlichen Menge von Salmiaklösung versetzt und die ölig sich ausscheidende Base mit Aether aufgenommen, welcher, nach dem Trocknen, ein dickflüssiges, bläulich fluorescirendes Oel hinterliess. Letzteres löst sich in verdünnten Säuren und wird durch Alkali wieder gefällt. Die Base wurde nicht analysirt, sondern sofort mit wenig Alkohol und überschüssigem Jodmethyl ca. ½ Stunde digerirt; beim Erkalten krystallisirte das Jodmethylat aus; nach einmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bildete es weisse Tafeln vom Schmp. 247—248°.

0.1838 g Sbst.: 0.4115 g CO_2, 0.1096 g H_2O.

$C_{29}H_{36}NO_3J$. Ber. C 60.07, H 6.2.

Gef. » 61.06, » 6.6.

Phenyl-dihydrothebenol-äthyläther.

Wird dieses Jodmethylat mit Natriumäthylatlösung digerirt, so tritt sofort starke Aminentwickelung auf. Nach kurzem Kochen ist die Spaltung beendet; man fügt dann Chlorammoniumlösung hinzu, schüttelt mit Aether aus und krystallisirt den Verdunstungsrückstand aus Alkohol um. Lange, platte Säulen, die bei 97–98° schmelzen.

0.1683 g Sbst. (getrocknet im Vacuum): 0.4962 g CO_2, 0.1075 g H_2O. — 0.1864 g Sbst.: 0.5502 g CO_2, 0.1116 g H_2O.

$C_{25}H_{24}O_3$. Ber. C 80.64, H 6.45.
Gef. » 80.39, 80.49, » 7.10, 6.65.

Erwärmt man das Phenyldihydrothebenol (Schmp. 148°) in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat und Jodäthyl, so geht es in den Aethyläther über, der sich mit dem obigen Product identisch erwies.

Acetyl-dihydrophenylthebaïn.

2 g trocknes Phenyldihydrothebaïn wurden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 1 g Natriumacetat 5 Min. gekocht, wobei Lösung eintrat. Das überschüssige Anhydrid wurde dann mit Wasser zersetzt und die verdünnt essigsaure Lösung nach eventl. Filtriren mit Natronlauge gefällt. Die abgeschiedene, im Ueberschuss von Natronlauge unlösliche Acetylbase wurde abfiltrirt, ausgewaschen und dann mit Wasser kurze Zeit mässig erwärmt. Hierbei schmilzt die Base zusammen und erstarrt beim Erkalten zu einer körnigen Masse. Zwischen 65—70° sinterte sie zu einer firnissartigen Masse zusammen, die dann bei 92° zusammenschmolz.

0.1651 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.454 g CO_2, 0.1025 g H_2O.
$C_{27}H_{29}NO_4$. Ber. C 75.17, H 6.72.
Gef. » 75.10, » 6.89.

Jodmethylat.

Mit Jodmethyl erwärmt, löst sich die Base auf, und beim Erkalten krystallisirt das Jodmethylat aus. Aus Alkohol wurden schöne, stäbchenförmige Krystalle vom Schmp. 202—203° erhalten, die in Wasser sehr schwer löslich waren.

0.1819 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.3893 g CO_2, 0.0947 g H_2O.
$C_{28}H_{32}NO_4J$. Ber. C 58.64, H 5.58.
Gef. » 58.37, » 5.78.

Nor-phenyldihydrothebaïn.

Wird Phenyldihydrothebaïnjodhydrat (3 g) mit Jodwasserstoffsäure, spec. Gewicht 1.7 (10 ccm), einige Zeit zum Kochen erhitzt, so entweicht Jodmethyl, und beim Erkalten erstarrt der Gefässinhalt zu einer Krystallmasse, welche auf Thon getrocknet wurde. Aus wenig Wasser erhält man verfilzte Nädelchen, die unscharf zwischen 185—190° zu einer firnissartigen Masse zusammenschmelzen. Die Substanz ist das Jodhydrat einer Base, welche bequemer in Form ihres Chlorhydrats in folgender Weise dargestellt werden kann. 3 g Phenyldihydrothebaïn wurden mit 10 ccm Salzsäure, spec. Gewicht 1.19, im geschlossenen Rohr 1½ Stunden auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen entweicht Chlormethyl, und die wasserhelle Lösung erstarrt bald zu einem Krystallbrei. Nochmals aus heissem Wasser umkry-

stallisirt, bildet das Chlorhydrat weisse, verfilzte Nadeln, welche zwischen 190—200° sintern und bei 200—220° sich unter Aufblähen zersetzen.

0.104 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.2652 g CO_2, 0.0615 g H_2O. — 0.1658 g Sbst.: 0.4227 g CO_2, 0.0952 g H_2O.

$C_{23}H_{23}NO_3.HCl$. Ber. C 69.43, H 6.03.
Gef. » 69.54, 69.32, » 6.59, 6.3.

Die mit Soda abgeschiedene, freie Base ist in heissem Wasser löslich und krystallisirt daraus in verfilzten Nädelchen, welche bei 120—125° zusammensintern. Mit Schwefelsäure und Essigsäure bildet sie krystallisirende Salze. In Natronlauge löst sie sich auf, indem gleichzeitig der Geruch nach Benzaldehyd auftritt.

Dihydrothebaïn-methyläther-Jodmethylat.

Wird das nach Vorschrift von Freund und Holthoff[1]) dargestellte Dihydrothebaïnjodmethylat (1 Mol.) mit der molekularen Menge einer alkoholischen Natriumäthylatlösung übergossen, so löst es sich sofort auf. Nach kurzem Digeriren mit überschüssigem Jodmethyl ist die Reaction beendet, und auf Zusatz von Aether krystallisirt das neue Jodmethylat, welches aus wenig absolutem Alkohol in Blättchen vom Schmp. 192° erhalten wird. Zum Unterschied vom Ausgangsmaterial ist es in Alkali unlöslich.

0.223 g Sbst. (bei 130° getr.): 0.4393 g CO_2, 0.1251 g H_2O. — 0.191 g Sbst.: 0.2838 g AgJ (nach Zeisel).

$C_{21}H_{28}NO_3J$. Ber. C 53.73, H 5.97, OCH_3 19.8.
Gef. » 53.73, » 6.23, » 19.6.

Methyl-thebaol.

Wird das eben beschriebene Jodmethylat mit 30-procentiger Kalilauge in lebhaftem Kochen erhalten, so verwandelt es sich in eine ölige Masse, die beim Erkalten halbfest wird. Die Umwandelung ist beendet, wenn die Gesammtmenge dieser Masse sich klar in Aether löst. Die abgehobene, mit Stangenkali getrocknete, ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten ein Oel, in welchem *des-N*-Methyl-dihydrothebaïn vorliegt. Dasselbe wurde nicht weiter untersucht, sondern sofort mit wenig Aether verdünnt und mit Jodmethyl kurze Zeit digerirt, wobei sich das Jodmethylat sehr bald krystallinisch ausschied. Auch dieses wurde nicht näher untersucht, sondern, nach Verjagen von Aether und überschüssigem Jodmethyl, mit 30-procentiger Kalilauge stark eingekocht. Es dauert längere Zeit, bis die Aminentwickelung beendet ist, und es empfiehlt sich, noch bevor dies

[1]) Diese Berichte 32, 193 [1899].

erreicht ist, den Process zu unterbrechen, damit durch das sehr concentrirte, geschmolzene Alkali keine Zerstörung des stickstofffreien Productes hervorgerufen wird. Letzteres scheidet sich als gelbliches Oel während der Schmelze ab. Man nimmt es in Aether auf, der es als hellgelbe, zähe Flüssigkeit zurücklässt. Mit alkoholischer Pikrinsäurelösung lieferte es ein Pikrat, das sich aus wenig Alkohol in prachtvollen, rothbraunen Nadeln abschied, die sich durch Schmp. 110—112°, sonstige Eigenschaften und Analyse mit dem Pikrat des Methylthebaols[1]) identisch erwiesen.

0.1846 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.3783 g CO_2, 0.0673 g H_2O. — 0.3322 g Sbst.: 0.46 g AgJ (nach Zeisel).

$C_{17}H_{16}O_3 + C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 55.53, H 3.82, OCH_3 18.70.
Gef. » 55.91, » 4.05, » 18.26.

Die Ausbeute ist gut; auch beim Digeriren mit alkoholischer Natriumäthylatlösung entweicht Trimethylamin, und es lässt sich Methylthebaol isoliren.

---

563. K. Auwers: Ueber die Benzoylderivate des Salicylamids.

(Eingegangen am 2. October 1905.)

In einer grösseren Arbeit[2]) habe ich nachgewiesen, dass orthosubstituirte Phenolester von der Form

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NH.R \\ \diagdown O.Ac \end{matrix} \quad \text{und} \quad C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_2.NH.R \\ \diagdown O.Ac \end{matrix}$$

in der Regel sofort durch intramolekulare Umlagerung in die isomeren Stickstoffester übergehen.

Bei den Untersuchungen hierüber wurde u. a. auch geprüft, ob durch Abschwächung des basischen Charakters der Gruppe .NH.R diese Wanderung des Säurerestes erschwert oder verhindert werden könne. Es wurden zu diesem Zwecke derartige Verbindungen mit negativen Substituenten untersucht, doch konnte kein Unterschied gegenüber dem Verhalten der Stammsubstanzen beobachtet werden.

Eine sehr willkommene und interessante Ergänzung haben diese Versuche durch die vor kurzem erschienene Arbeit von Titherley und Hicks[3]) über die Benzoylderivate des Salicylamids erfahren.

[1]) Vergl. Pschorr, Seydel und Stöhrer, diese Berichte 35, 4406 [1902]; Vongerichten, diese Berichte 35, 4410 [1902].

[2]) Ann. d. Chem. 332, 159 [1904].

[3]) Journ. chem. Soc. 87, 1207 [1905].

Diese Forscher haben ausser einem Di- und Tri-Benzoat zwei isomere Monobenzoate des Salicylamids dargestellt, von denen das bei 144° schmelzende wenig beständig ist und sich unter verschiedenen Bedingungen leicht in das stabile Isomere vom Schmp. 208° umlagert.

Die Isomerie soll nach Ansicht der Autoren ihren Ausdruck in den Formeln

$BzO.C_6H_4.CO.NH_2$	$BzO.C_6H_4.C(OH):NH$
Schmp. 144°, labil	Schmp. 208°, stabil

finden, doch kann es nach ihren eigenen Untersuchungen keinem Zweifel unterliegen, dass diese Auffassung irrthümlich ist, die beiden Isomeren vielmehr im Verhältniss von *O*-Benzoat zu *N*-Benzoat stehen:

$BzO.C_6H_4.CO.NH_2$	$HO.C_6H_4.CO.NH.Bz$
Schmp. 144°, labil	Schmp. 208°, stabil

Von den vier Gründen, die Titherley und Hicks gegen die auch von ihnen in Betracht gezogene Möglichkeit anführen, dass eines der Isomeren ein *N*-Ester sei, ist keiner beweiskräftig. In's Gewicht könnte höchstens ihr zweiter Einwand fallen, dass Dibenzamid durch Erhitzen mit Ammoniak gespalten werde, während die beiden Benzoate dagegen beständig seien. Es ist jedoch zur Genüge bekannt, welch' tiefgreifenden Einfluss Substituenten, zumal Orthosubstituenten, auf den Verlauf von Reactionen ausüben können; ausserdem ist im besonderen durch Arbeiten von E. Fischer[1]), sowie von H. Goldschmidt und L. Oslan[2]) festgestellt worden, dass Verseifungen durch die Möglichkeit einer gleichzeitigen Salzbildung in vielen Fällen sehr erschwert werden. Darnach ist der Unterschied in dem Verhalten des Dibenzamids und seines o-Oxyderivates, d. h. des Benzoats vom Schmp. 208°, keineswegs auffallend.

Mit der von Titherley und Hicks für das hochschmelzende Benzoat vorgeschlagenen Formel ist, abgesehen von allen theoretischen Bedenken, die verhältnissmässig grosse Beständigkeit dieses Körpers gegen wässriges und alkoholisches Alkali, sowie namentlich gegen kalte, concentrirte Schwefelsäure unvereinbar; auch sollte man von einer derartigen Substanz erwarten, dass sie unter den gleichen Bedingungen wie das Isomere in Nitril übergehe und sich leichter acetyliren lasse als dieses, während das Gegentheil der Fall ist.

Dagegen ist, wie nicht näher ausgeführt werden soll, das gesammte Verhalten der beiden Isomeren, namentlich ihre ungleiche Beständigkeit gegen verseifende Agentien, mit der oben gegebenen Auffassung im besten Einklang. Auch die Entstehung der hochschmel-

---

[1]) Diese Berichte 31, 3266 [1898]. [2]) Diese Berichte 32, 3390 [1899].

zenden Verbindung durch partielle Spaltung des *O,N*-Dibenzoats und des *O,N,N*-Tribenzoats beweist, dass sie ein Stickstoffester ist[1]).

Die Untersuchungen von Titherley und Hicks führen also zu dem interessanten Ergebniss, dass in Folge der starken Abschwächung, die der basische Charakter der Amidogruppe durch das benachbarte Carbonyl erfahren hat, *o*-Derivate von der Form I im Gegensatz zu den Verbindungen des Typus II

$$\text{I. } C_6H_4<^{O.Ac}_{CO.NH_2} \qquad \text{II. } C_6H_4<^{O.Ac}_{CH_2.NH_2}$$

existenzfähig sind.

Indessen ist die Anziehung des stickstoffhaltigen Restes auf das Säureradical doch nicht gänzlich vernichtet worden, wie aus der Neigung des labilen *O*-Benzoats, sich in den stabilen *N*-Ester umzulagern, deutlich hervorgeht.

Es bestehen bei diesen Isomeren mithin ähnliche Verhältnisse, wie ich sie bei den Estern des *o*-Amidobenzylalkohols[2]) und später, in Gemeinschaft mit R. Bondy und O. Bürger, bei den Acetaten der Phenylhydrazone von aromatischen *o*-Oxyaldehyden[3]) beobachtet habe.

Namentlich die Reaction

$$C_6H_4<^{CH:N.NH.C_6H_5}_{O.Ac} \longrightarrow C_6H_4<^{CH:N.N(Ac).C_6H_5}_{OH}$$

scheint mit der von Titherley und Hicks untersuchten Umlagerung eine weitgehende Aehnlichkeit zu besitzen. Es wurde nämlich seiner Zeit festgestellt, dass die Isomerisirung jener *O*-Acetate leicht in Pyridin, dagegen nicht in siedendem Toluol erfolgt, und ebenso ist nach den Angaben der genannten Autoren das *O*-Benzoat des Salicylamids in heissem Benzol beständig, während sich in Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur schon nach 15 Minuten der Beginn der Umlagerung erkennen lässt.

Auffallend ist allerdings die Angabe, dass das Benzoat vom Schmp. 144° in Eisessig keine Veränderung erleiden soll, da Eisessig zu den Mitteln gehört, die in der Wärme die Umwandelung der *O*-Acetate jener Hydrazone in *N*-Ester wesentlich beschleunigen. Vermuthlich wird sich bei höherer Temperatur für jenes Benzoat das-

[1]) Sollte noch ein directer Beweis für die Natur des Benzoats vom Schmp. 208° nöthig erscheinen, so würde sich dieser voraussichtlich durch eine genauere Untersuchung der Acetylirungs- oder Methylirungs-Producte dieses Körpers erbringen lassen, die umgekehrt durch Benzoylirung der Amide $C_2H_3O.O.C_6H_4.CO.NH_2$ und $CH_3O.C_6H_4.CO.NH_2$ oder $CH_3O.C_6H_4.CO.NH.CH_3$ erhältlich sein werden.

[2]) Diese Berichte 37, 2249 [1904].

[3]) Diese Berichte 37, 3903, 3915, 3929 [1904].

selbe ergeben, zumal heisses Wasser und Alkohol gleichfalls die Umlagerung dieser Verbindung beschleunigen und die Autoren die Vermuthung aussprechen, dass im allgemeinen ionisirende Mittel in gleicher Weise wirken.

Ob dieser Zusammenhang bei den von mir untersuchten Verbindungen besteht, lässt sich zur Zeit nicht angeben, verdient aber festgestellt zu werden, wie auch nach anderen Richtungen die Versuche über die Umlagerungen acylirter Amidooxyverbindungen von mir noch fortgesetzt werden.

Ebenso wäre es erwünscht, wenn die HHrn. Titherley und Hicks die Bedingungen für die Umlagerung ihres O-Benzoats in das *N*-Derivat noch genauer studiren und ihre Untersuchungen auf analoge Verbindungen, namentlich die Acetate des Salicylamids und die entsprechenden Abkömmlinge des Salicylmethylamids, $HO.C_6H_4.CO.NH.CH_3$, ausdehnen wollten[1]).

Greifswald, Chemisches Institut.

---

564. Felix B. Ahrens und Adolf Stapler: Die Grignard'sche Reaction bei Dihalogeniden.

(Aus dem landw.-techn. Institut der Universität Breslau.)

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. October 1905.)

Theoretischer Theil.

Im Anschluss an die in diesen Berichten[2]) erschienene Veröffentlichung theilen wir heute die Ergebnisse unserer weiteren Untersuchungen mit. Bei der Wiederholung der Versuche, der Einwirkung von Magnesium auf Aethylenbromid und Aether, traten Abweichungen von dem bisher beobachteten Reactionsverlaufe auf. Während wir früher, gleichgültig ob wir in der Kälte oder bei Siedetemperatur arbeiteten, als Hauptproduct stets die Organomagnesiumverbindung

[1]) Noch vor Absendung des Manuscriptes ersehe ich aus dem »Ferienheft« dieser Berichte (S. 2792), dass die HHrn. Einhorn und Schupp bereits vor dem Erscheinen der Arbeit der englischen Forscher auf Grund eigener Versuche gleichfalls zu der Anschauung gelangt sind, dass in dem bei 208° schmelzenden Benzoat des Salicylamids ein *N*-Ester vorliegt. Die oben stehenden Ausführungen erhalten dadurch erhöhte Sicherheit.

[2]) Diese Berichte 38, 1296 [1905].

$CH_2Br.CH_2.MgBr$, $C_4H_{10}O$ erhalten hatten und nur secundär in geringer Menge etwas Brommagnesium, hatten sich jetzt die Verhältnisse umgekehrt; als Hauptproduct entstand stets Brommagnesium als feiner Krystallbrei, während sich die Organomagnesiumverbindung nur in geringer Menge nachweisen liess. Dies zeigte sich aus den Analysen der Einwirkungsproducte mit Aldehyden, bei denen der Kohlenstoffgehalt immer um ca. 2 pCt. zu niedrig gefunden wurde.

Da das gleiche Aethylenbromid und Magnesium zur Verwendung gelangten, konnte die Schuld an dem veränderten Reactionsverlaufe nur dem Aether zugeschrieben werden. Dass thatsächlich die Beschaffenheit des Aethers von Einfluss sein muss, zeigte sich, als wir Proben von Aether, der über Chlorcalcium, über Natrium und nach Angaben von Gattermann[1]) getrocknet wurde, zur Reaction verwendeten. Im ersteren Falle verlief die Reaction am trägsten, im Letzteren am stürmischsten. Daraus geht hervor, dass der verwendete Aether, wohl durch darin enthaltene Verunreinigungen, auf den Reactionsverlauf einen grossen Einfluss ausübt. In sehr gutem Einklang hiermit stehen die Beobachtungen Bischoff's[2]), der eine Reihe von negativen Katalysatoren angegeben hat. Wie sehr der Reactionsverlauf von der Beschaffenheit des Aethers abzuhängen scheint, zeigt sich ferner darin, dass es Bischoff gelungen ist, zwei Moleküle Magnesium in einem Molekül Aethylenbromid zur Auflösung zu bringen, was uns nie, weder beim Aethylenbromid noch beim Trimethylenbromid, noch bei Butylen- und Trimethyl-äthylen-Bromid geglückt ist. Die Bildung von Brommagnesium lässt sich indessen hintertreiben. Als wir einige Tropfen Oxalester dem Reactionsgemische zugaben, liess sich durch abwechselndes Kühlen und Herausnehmen aus der Eis-Kochsalz-Mischung die Reaction so leiten, dass wir die Organomagnesiumverbindung in Form eines dicken Oeles erhielten, welches im Eisschrank zu den in der ersten Mittheilung beschriebenen Krystallen erstarrte. Aufschluss darüber ergaben uns die stimmenden Analysen der Doppelverbindungen mit einigen Aldehyden, z. B. Toluylaldehyd und Piperonal.

Was die Constitution unserer Organomagnesiumverbindungen anbetrifft, so glauben wir sie beim jetzigen Stand der Dinge als Oxonium-Verbindungen von[3]) folgender Structur auffassen zu müssen:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > O < \begin{matrix} Br \\ Mg.CH_2.CH_2Br \end{matrix}.$$

---

[1]) Gattermann, Praxis des organ. Chemikers, 5. Aufl.

[2]) Diese Berichte 38, 2078 [1905].

[3]) cf. Baeyer und Villiger, diese Berichte 35, 1201 [1902].

Die Zersetzung mit Wasser muss demnach folgendermaassen verlaufen:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O\!<\!\!\begin{matrix} Br \\ Mg.CH_2.CH_2Br \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O$$

$$+ Mg(OH)Br + HBr + C_2H_4,$$

entsprechend der Thatsache, dass alles Brom als Ionenbrom in der wässrigen Lösung vorhanden war, was durch wiederholte Analysen nachgewiesen wurde. Uebereinstimmend mit dieser Formel der Organomagnesiumverbindung, schreiben wir den von uns z. B. mit einigen Aldehyden hergestellten Doppelverbindungen folgende Constitution zu:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O\!<\!\!\begin{matrix} Br \\ CH(C_6H_5).O.Mg.CH_2.CH_2Br, \end{matrix}$$

abweichend von der üblichen Anschauung, aber in Uebereinstimmung mit unserer Beobachtung bei der Wasserzersetzung. Dabei fanden wir nämlich, dass in allen Fällen der Aldehyd und der Aether regenerirt wurden und sämmtliches Brom als Ionenbrom vorhanden war, was sich etwa durch folgende Gleichungen veranschaulichen lässt:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O\!<\!\!\begin{matrix} Br \\ CH(C_6H_5).O.Mg.CH_2.CH_2Br \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O$$

$$+ C_6H_5.CHO + Mg(OH)Br + HBr + C_2H_4.$$

Wie schon oben erwähnt, verläuft neben der Bildung der Organomagnesiumverbindung bei der Einwirkung von Magnesium auf Aethylenbromid und Aether noch eine zweite Reaction, die Bildung von wasserfreiem Magnesiumbromid und Aethylen, ein Vorgang, den Grignard und Tissier[1]) schon beobachtet hatten. Diese Autoren geben an, dass die ätherische Lösung des so erhaltenen Brommagnesiums mit Säureestern, Säurechloriden usw. reagirt. Diese Thatsache können wir nur bestätigen, glauben aber für die Bildung dieser Körper eine andere Interpretation geben zu müssen. Wir haben Grund anzunehmen, dass zumindest in der ätherischen Lösung des Brommagnesiums eine Oxonium-Verbindung folgender Formel vorliegt:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O\!<\!\!\begin{matrix} Br \\ MgBr \end{matrix},$$

ebenso, wie in der ätherischen Lösung des Zinnchlorids die Verbindung

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O\!<\!\!\begin{matrix} Cl \\ SnCl_3 \end{matrix}$$

vorhanden ist[2]).

[1]) Compt. rend. 132, 836 [1901]. [2]) Diese Berichte 35, 1202 [1902].

Im Einklang damit stehen auch die Ausführungen Tschelinzeff's[1]), der aus der Analogie der Einwirkung von Halogenalkyl auf tertiäre Amine, wobei Ammoniumbasen

$$\begin{matrix} R \\ R \\ R \end{matrix} > N < \begin{matrix} R \\ Hal \end{matrix}$$

entstehen, annimmt, dass auch bei der Einwirkung von Halogenalkyl auf Aether Oxoniumverbindungen resultiren vom Typus

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > O < \begin{matrix} R \\ Hal \end{matrix}.$$

Ausserdem kennt man schon additionelle Verbindungen tertiärer Amine mit anorganischen Halogeniden, so z. B. die Verbindungen

$$CaCl_2 . 3\,C_3H_5N;\ ZnCl_2 . 2\,C_5H_5N \text{ etc.}$$

Die von uns gewählte Formel

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > O < \begin{matrix} Br \\ MgBr \end{matrix}$$

brachte uns auf den Gedanken, diese Verbindung durch directe Vereinigung der Componenten herzustellen, was uns über Erwarten gut gelang und weiter unten im experimentellen Theil näher beschrieben werden soll. Dass in dem öligen Einwirkungsproducte von Magnesium auf Brom und Aether thatsächlich eine Oxoniumverbindung vorliegt, geht daraus hervor, dass nach längerem Stehen sich daraus Krystalle von wasserfreiem Brommagnesium abscheiden. Ebenso wie die oben besprochenen Aethylen-Oxoniumverbindungen zeigen auch diese Oxoniumverbindungen

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > O < \begin{matrix} Br \\ MgBr \end{matrix}$$

grosse Reactionsfähigkeit gegenüber Aldehyden, Ketonen, Säureestern, Aminen etc. Auch die so entstehenden Doppelverbindungen geben bei der Wasserzersetzung ebenfalls die Componenten zurück, weshalb wir für sie eine ähnliche Constitution, wie für die oben besprochenen Doppelverbindungen in Anspruch nehmen. So kommt z. B. der Verbindung mit Benzaldehyd folgende Structurformel

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > O < \begin{matrix} Br \\ CH(C_6H_5).O.MgBr \end{matrix}$$

und der mit Piperidin nachstehende Constitution zu:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > O < \begin{matrix} Br \\ NH(C_5H_{10}).MgBr \end{matrix}.$$

---

[1]) Ahrens, Vortragssammlung 1905, S. 71.

Ganz ebenso wie Brom reagirt auch Jod auf Magnesium und Aether. Es ist wohl anzunehmen, dass auf einer ähnlichen Reaction die einleitende Wirkung des Jods bei der Grignard'schen Reaction beruht.

Ebenso wie mit Magnesium lässt sich aus Calcium, Brom und Aether eine krystallisirte Oxoniumverbindung darstellen von folgender Structur:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > O < \begin{matrix} Br \\ CaBr \end{matrix};$$

von dieser liessen sich bislang nur Doppelverbindungen von Aminen resp. Amiden herstellen.

Experimenteller Theil.

Doppelverbindung $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > O < \begin{matrix} Br \\ CH(C_6H_5).O.Mg.CH_2.CH_2Br \end{matrix}$.

Diese schon in der ersten Mittheilung beschriebene Verbindung wurde abermals in der dort angegebenen Weise hergestellt. In einem Kolben mit gut wirkendem Rückflusskühler wurden unter starker äusserer Kühlung genau 10 g der Verbindung mit abgekühltem, destillirtem Wasser zersetzt, wobei eine überaus stürmische Zerlegung eintrat. Nach dem Abkühlen befanden sich im Kolben zwei Schichten, die im Scheidetrichter getrennt wurden. Die obere stellte sich bei der Destillation als ein Gemenge von Aether und Benzaldehyd dar; letzterer wurde sowohl durch den Siedepunkt (179°) als auch durch eine Analyse nachgewiesen:

0.1236 g Sbst.: 0.3573 g CO_2, 0.0567 g H_2O.

C_7H_6O. Ber. C 79.21, H 5.70.

Gef. » 78.84, » 5.67.

Die untere Schicht wurde mit Salpetersäure angesäuert, auf 500 ccm aufgefüllt und in 25 ccm der Lösung das Brom als Silberbromid bestimmt.

Ber. für 1 Atom Br	0.2395 g AgBr
» » 2 » »	0.4789 » »
Gef.	0.4605 » » .

Doppelverbindung mit *p*-Toluylaldehyd:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > O < \begin{matrix} Br \\ CH(C_6H_4.CH_3).O.Mg.CH_2.CH_2Br \end{matrix}.$$

In einem Kolben, versehen mit langem Rückflusskühler, wurden zu 1.2 g Magnesium 9.4 g Aethylenbromid, gelöst in 50 ccm Aether, und 2—3 Tropfen Oxalester portionenweise zugegeben. Es wurde sorgfältig darauf geachtet, dass durch abwechselndes Eintauchen und Herausnehmen in eine Eis-Kochsalz-Mischung die Lösung des Magnesiums sich ohne wesentliche Gasentwicke-

lung vollzog, was nach ungefähr 12 Stunden erreicht wurde. Geringe Spuren von Magnesium blieben ungelöst. Das abgeschiedene Oel wurde in einem grossen Ueberschuss von absolutem Aether gelöst, filtrirt und mit einer absolut-ätherischen Lösung von *p*-Toluylaldehyd behandelt. Die ausgefallene Doppelverbindung wurde nach der in der ersten Mittheilung beschriebenen Weise für die Analyse vorbereitet.

0.1520 g Sbst.: 0.2301 g CO_2, 0.0674 g H_2O. — 0.1885 g Sbst.: 0.0178 g MgO. — 0.1233 g Sbst.: 0.1104 g AgBr.

$C_{14}H_{22}O_2MgBr_2$. Ber. C 41.33, H 5.45, Mg 5.99, Br 39.36.
Gef. » 41.27, » 4.96, » 5.70, » 38.10[1].

Die Verbindung stellte ein weisses Pulver dar vom Schmp. 117°.

Doppelverbindung mit Piperonal:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > O < \begin{matrix} Br \\ CH(C_6H_3:O_2:CH_2).O.Mg.CH_2.CH_2Br \end{matrix}$$

Ein anderer Theil des obigen Oeles wurde in gleicher Weise in überschüssigem, absolutem Aether gelöst und zu der filtrirten Lösung eine solche von Piperonal in Aether zugegeben. Die sich in grosser Menge abscheidende Verbindung stellte nach dem Trocknen ein schönes, weisses Pulver dar, welches bei 210° unter Zersetzung und Schwarzfärbung schmolz.

0.1900 g Sbst.: 0.2649 g CO_2, 0.0755 g H_2O.

$C_{14}H_{20}O_4MgBr_2$. Ber. C 38.50, H 4.61.
Gef. » 38.12, » 4.44.

Einwirkung von Magnesium auf Brom und Aether.

Sorgfältig mit concentrirter Schwefelsäure getrocknetes Brom wird zu gut gekühltem Aether portionenweise zugegeben und die Lösung mit der berechneten Menge von Magnesiumschnitzeln versetzt. Die Reaction setzt in dem mit Rückflusskühler versehenen Kolben anfangs sehr stürmisch ein, lässt aber nach einiger Zeit nach; die Auflösung des Magnesiums kann gegen Ende der Reaction durch Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt werden. Das nunmehr resultirende, ölige Reactionsproduct, welches die Oxoniumverbindung

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > O < \begin{matrix} Br \\ MgBr \end{matrix}$$

[1]) Bei der Brombestimmung stellten sich insofern Schwierigkeiten ein, als der bei der Zersetzung mit Wasser ausgeschiedene Aldehyd stets Nebenreactionen bewirkte. Bei einem Versuche, durch Erhitzen der salpetersauren Lösung den Aldehyd zu verjagen, zeigte sich, dass fast das gesammte Brom mit entwichen war, eine Thatsache, die auch für unsere Formulirung bei der Wasserzersetzung spricht (s. auch diese Berichte 37, 3091 [1904]).

vorstellt, scheidet nach längerem Stehen Krystalle von wasserfreiem Brommagnesium ab. Letztere ergaben bei der Analyse:

0.3468 g Sbst.: 0.0770 g MgO.

$MgBr_2$. Ber. Mg 13.22. Gef. Mg 13.41.

Durch ihre Unbeständigkeit an der Luft war obige Oxoniumverbindung zur Analyse nicht geeignet. Dagegen wurde eine ätherische Lösung derselben mit Repräsentanten der verschiedensten Körperklassen zusammengebracht und die entstehenden Doppelverbindungen durch ihre Analysen charakterisirt. Die Herstellung dieser Verbindungen war im wesentlichen die folgende:

Zu einer ätherischen Lösung der Oxoniumverbindung wurde eine solche des zu verwendenden Körpers hinzugefügt und fortwährend geschüttelt. Die ausfallenden Verbindungen wurden zu wiederholten Malen mit absolutem Aether digerirt, in einem trocknen Luftstrom getrocknet und hierauf analysirt. Nachstehend folgen die auf diese Weise bereiteten Verbindungen.

Doppelverbindung mit Benzaldehyd:

$$\frac{C_2H_5}{C_2H_5}\!>\!O\!<\!\frac{Br}{CH(C_6H_5).O.MgBr}.$$

Diese Verbindung ist ein weisses, krystallinisches Pulver, welches bei 164—165° partiell schmilzt.

0.1585 g Sbst.: 0.2089 g CO_2, 0.0586 g H_2O. — 0.2163 g Sbst.: 0.2200 g AgBr. — 0.2549 g Sbst.: 0.0274 g MgO.

$C_{11}H_{16}O_2MgBr_2$. Ber. C 36.23, H 4.42, Br 43.88, Mg 6.69.
Gef. » 35.95, » 4.14, » 43.29, » 6.50.

Doppelverbindung mit *p*-Toluylaldehyd:

$$\frac{C_2H_5}{C_2H_5}\!>\!O\!<\!\frac{Br}{CH(C_6H_4.CH_3).O.MgBr}.$$

Ein weisses Pulver, welches bei 105—107° zu sintern anfängt und bei 120—122° schmilzt.

0.1341 g Sbst.: 0.1847 g CO_2, 0.0613 g H_2O.

$C_{12}H_{18}O_2MgBr_2$. Ber. C 38.15, H 4.79.
Gef. » 37.58, » 5.12.

Doppelverbindung mit Furfurol:

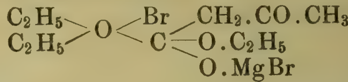
$$\frac{C_2H_5}{C_2H_5}\!>\!O\!<\!\frac{Br}{CH(C_4H_3O).O.MgBr}.$$

Diese Verbindung, welche eine bräunliche Farbe hat, begann bei 164° zu sintern unter gleichzeitiger Zersetzung.

0.1204 g Sbst.: 0.1350 g CO_2, 0.0366 g H_2O.

$C_9H_{14}O_3MgBr_2$. Ber. C 30.48, H 3.98.
Gef. » 30.58, » 3.40.

Doppelverbindung mit Acetessigester:

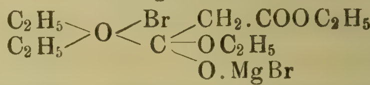


Die Verbindung ist eine weisse, etwas blättrige Substanz, welche bei 146—148° ziemlich glatt schmilzt.

0.1262 g Sbst.: 0.1457 g CO_2, 0.0622 g H_2O.

$C_{10}H_{20}O_4MgBr_2$. Ber. C 30.89, H 5.18.
Gef. » 31.49, » 5.51.

Doppelverbindung mit Malonsäureester:

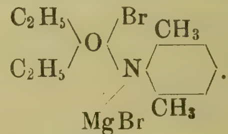


Ebenfalls ein weisses Pulver vom Schmp. 128—129°, nachdem schon bei 124° Sintern eingetreten ist.

0.2415 g Sbst.: 0.0197 g MgO.

$C_{11}H_{22}O_5MgBr_2$. Ber. Mg 5.82. Gef. Mg 5.56.

Doppelverbindung mit α,α'-Lutidin:

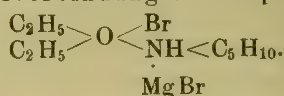


Diese Verbindung hat ein gelblich-weisses Aussehen; bei 161° wird sie zähe und schmilzt langsam von 168—230°.

0.1588 g Sbst.: 0.2135 g CO_2, 0.0705 g H_2O.

$C_{11}H_{19}ONMgBr_2$. Ber. C 36.12, H 5.23.
Gef. » 36.66, » 4.96.

Doppelverbindung mit Piperidin:

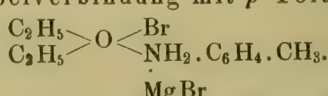


Diese rein-weisse Verbindung schmilzt bis 270° nicht.

0.1291 g Sbst.: 0.1482 g CO_2, 0.0885 g H_2O.

$C_9H_{21}ONMgBr_2$. Ber. C 31.44, H 7.61.
Gef. » 31.31, » 7.66.

Doppelverbindung mit *p*-Toluidin:



Diese weisse Verbindung sintert bei 225° unter Schwarzfärbung.

0.2497 g Sbst.: 9.4 ccm N (28°, 770 mm).

$C_{11}H_{19}ONMgBr_2$. Ber. N 3.84. Gef. N 4.19.

Die Doppelverbindung mit Aceton, eine gelbliche, zerfliessliche Masse, war zur Analyse ungeeignet.

Einwirkung von Magnesium auf Jod und Aether.

Zu einer ätherischen Lösung von Jod wird die berechnete Menge Magnesium hinzugefügt. Die Reaction ist viel träger als bei der Anwendung von Brom. Auch hier resultirt nach Auflösung des Magnesiums die entstandene Oxoniumverbindung $\frac{C_2H_5}{C_2H_5}>O<\frac{J}{MgJ}$ als ein dickes Oel, aus welchem beim Stehen schöne Krystalle von Jodmagnesium auskrystallisiren.

Von Analysen der mit der ätherischen Lösung dieser Oxoniumverbindung hergestellten Doppelverbindungen, z. B. mit Benzaldehyd und Lutidin, musste wegen der grossen Unbeständigkeit derselben abgesehen werden.

Einwirkung von Calcium auf Brom und Aether.

Berechnete Menge feiner Calciumschnitzel, welche vor Oxydation sorgfältig geschützt sein müssen, wurden in die gekühlte, ätherische Bromlösung eingetragen. Nach einigen Minuten beginnt eine ziemlich lebhafte Reaction, welche aber bald wesentlich nachlässt, sodass dieselbe durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt werden muss. Es hinterbleibt eine gelbbraune, krystallinische Masse, welche noch nicht in Reaction getretene Calciumtheilchen einschliesst, weshalb sie noch zwei bis drei Mal mit ätherischer Bromlösung behandelt werden muss. Nach dem Waschen und Trocknen ist diese durch Spuren von Flüssigkeit zersetzliche Oxoniumverbindung $\frac{C_2H_5}{C_2H_5}>O<\frac{Br}{CaBr}$ gelblichweiss und nur in grösseren Mengen von absolutem Aether löslich.

Die Verbrennung ergab in Folge geringer, mechanisch beigemengter Calciumpartikel stets um 2–3 pCt. zu niedrigen Kohlenstoffgehalt. Die ätherische Lösung lieferte mit Piperidin eine weisse, pulvrige Verbindung.

565. Felix B. Ahrens: Notiz über Oxy-sparteïn.

[Mittheilung aus dem landw.-technol. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 1. October 1905.)

Das Oxysparteïn, $C_{15}H_{24}N_2O$, dessen chemische, physikalische und physiologische Eigenschaften ich bereits vor längerer Zeit eingehend beschrieben habe, erhält man mit quantitativer Ausbeute durch Oxydation von Sparteïn mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung. Letztere Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur unter Umrühren so lange zum Sparteïn gegeben, bis dasselbe gelöst ist und neue Ferricyankaliumlösung die Farbe nicht mehr ändert. So lange noch Sparteïn vorhanden ist, schlägt die Farbe des Oxydationsmittels in weingelb um. Das so gebildete Oxysparteïn wird durch Ausschütteln mit Aether oder Chloroform der Flüssigkeit entzogen.

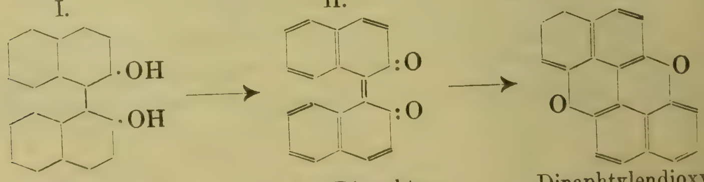
---

566. Hans Bünzly und Herman Decker: Zur Oxydation des β,β-Dinaphtols.

(Eingegangen am 14. August 1905.)

Von der Ueberlegung geleitet, dass β,β-Dinaphtol (I) von allen zugänglichen Diphenolen, welche Zweikernchinone geben können, dasjenige ist, bei dem die Chinonbildung am glattesten verlaufen sollte, haben wir die Einwirkung einiger Oxydationsmittel auf dasselbe zu versuchen unternommen. Das dem Dinaphtol entsprechende Zweikernchinon (II) wäre β,β-Dinaphton zu nennen:

I. II. III.



β,β-Dinaphtol β;β-Dinaphton Dinaphtylendioxyd.

In der That erhält man bei der Oxydation mit Ferricyankalium neben β-Oxy-o-naphtoylbenzoësäure geringe Mengen eines gelben, schön krystallisirenden Körpers, der eine dunkelblaue Schwefelsäure-Reaction giebt. Die Analysen zeigten aber, dass er 2 Wasserstoffatome weniger als das Chinon (II) enthält. Möglicherweise ist die entstandene Verbindung der unter der Formel (III) angeführte Körper, welcher »Dinaphtylendioxyd« zu bezeichnen wäre. Es wäre danach

seine Entstehung aus dem Chinon zu verstehen, wenn man die Formel des Letzteren um 180° um die doppelte Bindung gedreht schreibt. Jedenfalls können erst weitere Untersuchungen seine Constitution feststellen. Unterdessen theilen wir die bereits vor Jahresfrist ausgeführten Versuche mit, da der Eine von uns an der Fortführung der Arbeit verhindert ist. Indessen bleibt es noch zu versuchen, ob das Chinon (II) nicht durch andere Oxydationsmittel zu gewinnen wäre.

Oxydation des β,β-Dinaphtols mit Ferricyankalium.

6 g Dinaphtol, das aus heissem Toluol in fast farblosen Schuppen vom Schmp. 215° erhalten wurde, werden in 50 ccm 10-procentiger Natronlauge unter leichem Erwärmen gelöst und nach dem Erkalten mit 200 ccm Wasser verdünnt. Zu dieser Lösung lässt man bei gewöhnlicher Temperatur unter stetigem Umrühren 15 g rothes Blutlaugensalz und 5 g Natronlauge, in 200 g Wasser gelöst, langsam zufliessen. Jeder Tropfen der alkalischen Ferricyankaliumlösung erzeugt momentan einen braunrothen, flockigen Niederschlag, der dann dunkelviolett wird. Die Oxydation ist bald eine vollständige, denn schon nach kurzer Zeit erzeugt das Oxydationsmittel in dem vom Niederschlage getrennten Filtrate keine Fällung mehr. Sowohl in dem Filtrate als auch in dem Niederschlage ist eine Säure enthalten, die dem Letzteren durch Auslaugen mit verdünnter Soda und Natronlauge entzogen werden kann und als β-Oxy-*o*-naphtoylbenzoësäure erkannt wurde. Aus siedendem Eisessig wurde sie in filzigen, farblosen Schuppen vom Schmp. 255° erhalten, die bei 120° getrocknet folgende Werthe gaben:

0.1345 g Sbst.: 0.3659 g CO_2, 0.0520 g H_2O.

$C_{18}H_{12}O_4$. Ber. C 73.95, H 4.14.

Gef. » 74.19, » 4.33.

Die Säure besitzt die von Walder[1]) und W. Peter[2]) angegebenen Eigenschaften, die jedoch durch folgende Beobachtungen noch zu ergänzen sind.

Bei der Sublimation bildet die β-Oxy-*o*-naphtoylbenzoësäure gelbe Oeltropfen, die in der Kälte zu gelben Nädelchen vom Schmp. 145—150° erstarren; diese sind spielend löslich in Aether und geben mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte eine saftgrüne Färbung mit blauer Fluorescenz, die auch in der Hitze unverändert bleibt.

Die Gesammtausbeute der Säure betrug 4.5 g, was 74 pCt. der theoretischen entspricht.

---

[1]) Diese Berichte 15, 2177 [1882]; 16, 299 [1883].

[2]) Walter Peter, Thèse 1904, Genève.

Neutrales Oxydationsproduct $C_{20}H_{12}O_3$.

Nach Befreiung des Roh-Oxydationsproducts von der Säure hinterbleibt ein in verdünnten Mineralsäuren und Alkalien unlöslicher Körper vom Schmp. 230°. Eisessig löst ihn nur sehr schwer in der Siedehitze mit brauner Farbe, ebenso Aether und Alkohol, etwas leichter nimmt ihn Schwefelkohlenstoff auf. In englischer Schwefelsäure löst er sich in der Kälte mit grüner Farbe und blauer Fluorescenz; erhitzt man die schwefelsaure Lösung, so verschwindet mehr und mehr die grüne Farbe, und an ihre Stelle tritt eine allmählich satter blau werdende, um schliesslich in eine kornblumenblaue überzugehen.

Ein aus Schwefelkohlenstoff in dunkelbraunen Nädelchen vom Schmp. 230° erhaltenes Präparat gab nach dem Trocknen bei 120° folgende Analysenwerthe:

0.0980 g Sbst.: 0.2864 g CO_2, 0.0371 g H_2O.

$C_{20}H_{12}O_3$. Ber. C 79.97, H 4.02.
Gef. » 79.70, » 4.34.

Dieser Körper scheint also aus dem Dinaphtol durch Verbrauch von 2 Sauerstoffatomen entstanden zu sein. Beim Erhitzen geht er in feine, goldgelbe Nädelchen über, welche den Schmp. 245° zeigen und mit concentrirter Schwefelsäure die typischen Reactionen des gleich in Folgendem erwähnten Körpers zeigen.

Sublimat $C_{2,}H_{10}O_2$.

Unterwirft man den aus der Oxydation von Dinaphtol mit Ferricyankalium resultirenden Rohniederschlag nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen bei 100° der Sublimation, so bilden sich gelbe, chinonartig riechende Dämpfe, die sich an den kalten Stellen des Sublimationsgefässes in feinen, langen, goldgelben Nadeln vom Schmp. 245° absetzen.

Versuche im Verbrennungsrohr, im Kohlensäurestrom, im Vacuum zu sublimiren oder bei 15 mm Druck zu destilliren, boten keine Vortheile, wir mussten bei der Sublimation vom Uhrglas in ein Becherglas von 50 ccm bei sehr kleiner, leuchtender Bunsen-Flamme bleiben. Aus 10 g Oxydationsproduct wurden so kaum 1.5 g Sublimat erhalten, der übrige Theil hinterblieb als Kohle. Die goldgelben Nadeln sind unlöslich in Wasser, äusserst schwer löslich in 90-procentigem Alkohol, in Aether etc., sehr schwer in siedendem Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Aethylenbromid; 100 Theile des Letzteren lösen bei 15° immerhin nur 0.164 Theile. Alle Lösungen zeigten eine prachtvoll dunkelblaue Fluorescenz, die in starker Verdünnung äusserst intensiv wird. Mit englischer Schwefelsäure giebt der Körper in der Kälte charakte-

ristische Reactionen, indem die Lösung zunächst weinroth, dann violettroth in der Aufsicht, prachtvoll kornblumenblau in der Durchsicht erscheint; beim Verdünnen der blauen Lösung mit Wasser tritt das entgegengesetzte Farbenspiel ein; beim Versetzen mit 1 Vol. Wasser wird sie violettroth, bei weiterem Verdünnen weinroth, um dann bei 4 Vol. Wasser farblos zu werden.

Zur Analyse wurde das Sublimat in Schwefelkohlenstoff gelöst, aus der filtrirten Lösung durch Aether in goldgelben, glänzenden Nadeln vom Schmp. 245° gefällt und bei 140° getrocknet.

0.1300 g Sbst.: 0.4056 g CO_2, 0.0450 g H_2O. — 0.1180 g Sbst.: 0.3688 g CO_2, 0.0402 g H_2O. — 0.1234 g Sbst.: 0.3864 g CO_2, 0.0427 g H_2O. — 0.2341 g Sbst.: 0.7308 g CO_2, 0.0785 g H_2O. — 0.2711 g Sbst.: 0.8472 g CO_2, 0.0880 g H_2O. — 0.2603 g Sbst.: 0.8130 g CO_2, 0.0859 g H_2O.

$C_{20}H_{10}O_2$. Ber. C 85.08, H 3.57.

Gef. C 85.09, 85.24, 85.40, 85.14, 85.23, 85.18.

» H 3.88, 3.81, 3.87, 3.76, 3.64, 3.70.

Der Körper wird durch alle gebräuchlichen Reductionsmittel nicht angegriffen. Nur mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (im Rohr) erhielten wir als Reductionsproduct eine flüchtige Flüssigkeit vom Geruche des theilweise hydrirten Naphtalins, welche sich nicht zu unserer Verbindung zurückoxydiren liess. Ebenso erfolglos waren die Versuche, ein Oxim oder ein Phenylhydrazon darzustellen. Die Zinkstaubdestillation lässt den grössten Theil der Verbindung unverändert übergehen; ein kleiner Theil wird in Naphtalin verwandelt, also war auch hier keine Aufklärung über die Constitution zu finden.

Erwärmt man 0.5 g der Verbindung $C_{20}H_{10}O_2$ mit 0.7 g Pikrinsäure und 15 ccm Alkohol in einem Schiessrohr 10 Stunden auf 100°, so scheiden sich nach dem Erkalten neben den gelben, glänzenden Nädelchen des Ausgangsmaterials grosse, schwarze Nadeln eines Pikrates. Bei der Behandlung mit Lösungsmitteln wird Letzterem die Pikrinsäure unter Rückbildung der Verbindung vom Schmp. 245° so leicht entzogen, dass es schwer rein zu isoliren ist. Die Pikrate von *α*- und *β*-Dinaphtylenoxyd sind ebenfalls, wie bekannt, äusserst leicht zersetzlich.

Nitroderivat der Verbindung $C_{20}H_{10}O_2$.

Uebergiesst man die Krystalle der Verbindung $C_{20}H_{10}O_2$ mit rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht 1.5), so entsteht nach und nach eine dunkelrothe Lösung, und mit Wasser fällt ein ebenso gefärbter Niederschlag aus. Dieser wurde mit heissem Eisessig gewaschen und in Nitrobenzol gelöst; durch Fällen mit Alkohol entsteht ein zinnoberähnliches Krystallmehl, das, mit Aether gewaschen und bei 140° getrocknet, folgende Analyse ergab:

0.1364 g Sbst.: 12.45 ccm N (20°, 710 mm).

$C_{20}H_6N_4O_{10}$. Ber. N 12.15. Gef. N 12.45.

Das Nitrirungsproduct würde unter diesen Bedingungen einem Tetranitroderivat entsprechen; es löst sich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aethylenbromid, concentrirter Salpetersäure sehr schwer, etwas leichter in Eisessig und Nitrobenzol. Von concentrirter Schwefelsäure wird es hellroth gelöst; es schmilzt noch nicht bei 300°.

Entstehung der Verbindung $C_{20}H_{10}O_2$.

Wir haben uns durch besondere Versuche überzeugt, dass aus der Oxynaphtoylbenzoësäure durch Sublimation die Verbindung $C_{20}H_{10}O_2$ nicht entsteht. Auch befindet sie sich nicht im Roh-Oxydationsproduct, sondern bildet sich aus der in Letzterem befindlichen, durch Oxydation entstandenen Verbindung $C_{20}H_{12}O_3$ unter Wasserabspaltung beim Erwärmen.

Monomethyläther des 2.7-Dioxy-naphtalins.

Wir wollten nun versuchen, ob ein Derivat des β,β-Dinaphtols, z. B. sein Dimethoxylderivat, die gleiche Reaction zeigt, d. h. ob man auch aus ihm einen leicht sublimirenden Körper erhalten kann, der 2 Methoxylgruppen mehr enthält als der soeben beschriebene $C_{20}H_{10}O_2$.

2.7-Dioxynaphtalin, das wir der Freundlichkeit der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik verdanken, wurde aus heissem Wasser in langen, schwach grau gefärbten Nadeln vom Schmp. 184° (uncorr.) erhalten. Zur Darstellung des Monomethyläthers wurden 10 g Dioxynaphtalin in 2.6 g Aetznatron und 100 ccm Wasser gelöst. Da eine alkalische Dioxynaphtalinlösung durch den Luftsauerstoff augenblicklich unter Dunkelfärbung oxydirt wird, war auch das Methylirungsproduct nur schwer frei von einem blaugrünen Farbstoff zu erhalten. Unter Fernhaltung der Luft giebt man stetig schüttelnd 1 g Dimethylsulfat hinzu und lässt einen Tag stehen. Es scheidet sich bald ein grün gefärbtes Gemenge vom Mono- und Di-Methyläther des Dioxynaphtalins ab, das abfiltrirt wird. Das Filtrat enthält neben Ausgangsmaterial noch etwa 0.8 g Monomethyläther, die durch Eindampfen isolirt werden können. Um den Monoäther frei von Dimethyläther zu erhalten, behandelt man den Niederschlag mit verdünnter Natronlauge und setzt aus dem Filtrate Ersteren durch Säure in Freiheit; man erhält so 5.3 g des Monoäthers in schwach gefärbten Schuppen. Die Gesammtausbeute beträgt 6.1 g = 56.4 pCt. der Theorie. Die Analyse des aus Alkohol krystallisirten Aethers vom Schmp. 113—114° gab folgende Werthe:

0.0978 g Sbst.: 0.2730 g CO_2, 0.0514 g H_2O.

$C_{11}H_{10}O_2$. Ber. C 75.83, H 5.78.

Gef. » 75.93, » 5.89.

Der Monoäther bildet weisse Schuppen aus Wasser oder lange Nadeln aus Alkohol. Er löst sich in viel heissem Wasser, leicht in den kohlenstoffhaltigen Solventien, in Aether, Alkohol. Alkoholische und ätherische Lösungen färben sich an der Luft grünblau; er ist mit Wasserdämpfen flüchtig, sublimirt unzersetzt und riecht im Gegensatz zum Dimethyläther nur wenig obstartig. Mit englischer Schwefelsäure giebt der Monoäther eine dunkelgelbe Lösung mit prachtvoll blaugrüner Fluorescenz; er fällt mit Wasser unverändert aus.

Der zugleich entstehende, bereits bekannte Dimethyläther des 2.7-Dioxynaphtalins wurde in langen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 139°[1]), die intensiv obstartig rochen, erhalten; er löst sich in concentrirter Schwefelsäure ebenfalls mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz.

Sowohl 2.7-Dioxynaphtalin wie auch sein Monomethyl- oder Dimethyläther geben in Wasser gelöst mit Eisenchlorid weisse oder gelbe Fällungen, die aber bald schwarz werden, und aus denen nicht ohne weiteres krystallisirende Körper herauszureinigen sind. Die Versuche in dieser Richtung sind in Folge eines unangenehmen Ausschlags an Händen und Armen, welchen die Berührung mit diesen Substanzen verursachte, unterbrochen worden.

Genf, Universitätslaboratorium.

---

567. Friedrich Stolz: Ueber 1-Phenyl-4-methyl-pyrazolon.

(Eingegangen am 4. October 1905.)

Durch Umsetzung von Phenylhydrazin mit Formylpropionsäureester erhält man, wie schon Michael[2]) angiebt, ein Pyrazolon vom Schmp. 147—148°. Michael nennt dasselbe *N*-Phenyl-2-methylpyrazolon; nach der allgemein eingeführten Nomenclatur kommt ihm die Bezeichnung 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon zu.

Der Beweis — es wird ein solcher nothwendig wegen der unten zu erwähnenden Angaben der HHrn. Fichter, Enzenauer und Uellenberg — ist in folgender Weise erbracht:

1. Man erhält durch Abspalten von Kohlensäure aus 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure, die dargestellt ist von Wislicenus

[1]) A. Weber, diese Berichte 14, 2209 [1881], giebt 134° an.

[2]) Diese Berichte 38, 2104 [1905].

und Arnold aus Methyloxalessigester[1]), dasselbe Phenylmethylpyrazolon vom Schmp. 148°.

2. Durch Methyliren des Phenylmethylpyrazolons vom Schmp. 148° gewinnt man ein Phenyldimethylpyrazolon, das auch erhalten wird durch Abbau aus dem 4-Methylantipyrin.

Beide Verfahren beweisen, dass ein 5-Pyrazolon vorliegt, nicht aber ein 3-Pyrazolon.

Nun aber wird die Constitution eines 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolons schon für ein Phenylmethylpyrazolon vom Schmp. 210° in Anspruch genommen, das nach Fichter, Enzenauer und Uellenberg[2]) neben einem isomeren Pyrazolon vom Schmp. 145° entsteht:

1. bei der Umsetzung der Citradibrombrenzweinsäure, bezw. von aus dieser intermediär gebildeter Brommethacrylsäure mit Phenylhydrazin,

2. durch Abspaltung von Kohlensäure aus 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure.

Die zweite dieser Bildungsweisen ist entscheidend, aber, wie schon oben angegeben wurde, liefert gerade diese nach meiner Beobachtung nicht das Phenylmethylpyrazolon vom Schmp. 210°, sondern vielmehr das Phenylmethylpyrazolon vom Schmp. 148°. Der Widerspruch zwischen meiner Beobachtung und der citirten von Fichter, Enzenauer und Uellenberg ist nur erklärlich durch eine Verwechselung der Präparate, die den genannten Herren unterlaufen ist.

Die Bildung des Phenylmethylpyrazolons vom Schmp. 210° aus Brommethacrylsäure lässt nun für dieses, nachdem die Formel des 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolons schon besetzt ist, auf die Constitution eines 1-Phenyl-4-methyl-3-pyrazolons schliessen.

Die Bezeichnungen des Phenylmethylpyrazolons vom Schmp. 210° und 148°, die Fichter, Enzenauer und Uellenberg gegeben haben, sind also zu vertauschen.

Eine Stütze für die Auffassung des Phenylmethylpyrazolons vom Schmp. 148° als 3-Pyrazolon glauben zwar Fichter, Enzenauer und Uellenberg in dessen Verhalten beim Nitriren und Acetyliren, sowie in seinem Verhalten gegen Diazobenzol zu erkennen, die gleichen Reactionsverhältnisse sind jedoch auch von dem 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon zu erwarten.

Der von Fichter, Enzenauer und Uellenberg, sowie von Michael gegebenen Beschreibung des 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolons habe ich nichts weiter hinzuzufügen; den Schmelzpunkt habe ich bei 148° gefunden. Es ist schliesslich selbstverständlich, dass die bei 166°

---

[1]) Ann. d. Chem. 246, 331 [1888].

[2]) Diese Berichte 33, 494 [1900].

schmelzende Acetylverbindung des obigen Pyrazolons nicht als 1-Phenyl-2-acetyl-4-methyl-3-pyrazolon aufzufassen ist, sondern dass diese das 1-Phenyl-4-methyl-5-acetoxypyrazol[1]) vorstellt.

Zum Schluss sei erwähnt, dass aus der folgenden Tabelle, in welche sich auch die 1-Phenyl-4-methylpyrazolone vom Schmp. 148° und 210° einordnen, sich die Regel ergiebt, dass die 3-Pyrazolone einen höheren Schmelzpunkt zeigen als die entsprechenden 5-Pyrazolone.

1-Phenyl-5-pyrazolon	Schmp.	118°	1-Phenyl-3-pyrazolon	Schmp.	154°
1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon	»	127°	1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon	»	166°
1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon	»	148°	1-Phenyl-4-methyl-3-pyrazolon	»	210°
1-Phenyl-3.4-dimethyl-5-pyrazolon	»	117°	1-Phenyl-4.5-dimethyl-3-pyrazolon	»	246°
1.3-Diphenyl-5-pyrazolon	»	137°	1.5-Diphenyl-3-pyrazolon	»	251°
1-Phenyl-3.4-campho-5-pyrazolon	»	152°	1-Phenyl-4.5-campho-3-pyrazolon	»	285°

Methylirung des 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolons.

23 g 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon wurden mit 16.5 g Jodmethyl und 13 g Methylalkohol 6 Stunden im Rohr im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Methylalkohol verdampft und der Rückstand mit schwefliger Säure entfärbt. Der mit überschüssiger Natronlauge versetzten Flüssigkeit wurde das isomere Antipyrin durch Ausschütteln mit Benzol entzogen; nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels hinterblieb es als farblose Krystallmasse.

1-Phenyl-2.4-dimethyl-5-pyrazolon krystallisirt aus Benzol in farblosen Prismen vom Schmp. 125°; aus Wasser erhält man es in glänzenden Prismen, die zwei Moleküle Krystallwasser enthalten.

$C_{11}H_{12}N_2O + 2H_2O$. Ber. H_2O 16.07. Gef. H_2O 16.20
nach dem Trocknen bei 100°.

$C_{11}H_{12}N_2O$. Ber. C 70.2, H 6.38, N 14.89.
(wasserfrei) Gef. » 70.0, » 6.50, » 15.30.

Das 1-Phenyl-2.4-dimethyl-5-pyrazolon ist in Wasser schwerer löslich als Antipyrin und zwar in kochendem Wasser schwerer als in lauwarmem; es lässt sich gut aus 70° warmem Wasser umkrystallisiren. Die wässrige Lösung giebt mit salpetriger Säure keine Reaction; durch Pikrinsäure und Ferrocyanwasserstoffsäure wird sie gefällt.

[1]) Vergl. Journ. f. prakt. Chem. [2] 55, 145 [1897].

Dieselbe Substanz kann man auch durch Abbau aus dem Methyl-antipyrin erhalten.

In physiologischer Beziehung ist das 1-Phenyl-2.4-dimethyl-5-pyrazolon viel weniger wirksam als Antipyrin.

Höchst a/M., Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.

---

568. G. Blume und H. Klöffler: Notiz über eine einfache Reindarstellung von Monoäthyl-anilin aus technischem Monoäthyl-anilin.

(Eingegangen am 1. October 1905.)

Gelegentlich der Darstellung von Uebungspräparaten nach Emil Fischer[1]) haben wir nach einer einfachen Methode zur Reindarstellung von Monoäthylanilin aus dem technischen, ca. 85-proc. Producte gesucht. Dieselbe gelingt sehr leicht, wenn man 97 g technischen Monoäthylanilins mit 65 ccm concentrirter Salzsäure versetzt. Nach kurzer Zeit krystallisirte ein Chlorhydrat aus, das abgesaugt und scharf abgepresst wurde; aus den Mutterlaugen schieden sich beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure noch weitere geringe Antheile von Chlorhydrat aus. Die Gesammtmenge des auf Thon getrockneten Chlorhydrates betrug 101 g aus 97 g technischen Monoäthylanilins, was einer Ausbeute von ca. 80 pCt. entspricht. Das Chlorhydrat wurde durch Natronlauge zerlegt, das Oel mit Wasserdampf übergetrieben, abgehoben, getrocknet und destillirt. Das Destillat erwies sich als reines Monoäthylanilin. 6 g des Oels wurden 1½ Stunden mit 12 g Eisessig und 6 g Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht, die Masse in ½ L Wasser eingegossen und mit Soda übersättigt. Nach 6-stündigem Stehen war die Gesammtmasse krystallisirt. Die Menge der Krystalle betrug trocken 8 g; der Schmelzpunkt des Rohproductes (Schmp. des reinen 54.5°) betrug 53°.

München, October 1905. Chem. Labor. von H. Weil.

---

[1]) Prof. Emil Fischer: Anleitung zur Darstellung organischer Präparate; Braunschweig, Vieweg & Sohn.

569. A. Gutmann: Ueber die Reduction der Trithionate zu Sulfiten durch Arsenit und Stannit.

(Eingegangen am 1. October 1905.)

Im Heft 7 dieser Berichte (S. 1728) habe ich die Beobachtung mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von tertiärem Arsenit auf Tetrathionat nicht, wie auf Grund der üblichen Formulirung der Tetrathionsäure anzunehmen gewesen wäre, lediglich Sulfit und Monosulfoxyarsenat nach:

$$2S_4O_6Na_2 + 3AsO_3Na_3 + 6NaOH = 5SO_3Na_2 + 3SAsO_3Na_3 + 3H_2O$$

oder $$2S_4O_5 = 3S_2O_2 + 2SO_2 = 3S + 5SO_2$$

entstehen, sondern dass 1 Mol. Tetrathionsäure hierbei ausser 2 Atomen Schwefel noch 1 Atom Sauerstoff abgiebt, wobei ausser 2 Mol. Monosulfoxyarsenat noch 1 Mol. Arsenat gebildet wird:

$$S_4O_6Na_2 + 3AsO_3Na_3 + 2NaOH = 2SO_3Na_2 + 2SAsO_3Na_3 + AsO_4Na_3 + H_2O$$

oder $$S_4O_5 = O + S_2 + 2SO_2.$$

Dass die Reaction nach dieser Gleichung verläuft, wies ich durch die Bestimmung der Menge des gebildeten Arsenates nach.

Ich habe nunmehr die Einwirkung von tertiärem Arsenit auf Trithionat untersucht und auch hierbei gefunden, dass sich neben Sulfit und Monosulfoxyarsenat Arsenat bildet.

Da die Trithionate nach Fordos und Gelis[1]) durch überschüssiges Alkali in Thiosulfat und Sulfit zerfallen:

$$2S_3O_6Na_2 + 6NaOH = S_2O_3Na_2 + 4SO_3Na_2 + 3H_2O$$

oder $$2S_3O_5 = S_2O_2 + 4SO_2 = S + 5SO_2,$$

und da ich früher beobachtet habe, dass Thiosulfat[2]) durch Arsenit zu Sulfit reducirt wird, während das Arsenit in Monosulfoxyarsenat übergeht:

$$S_2O_3Na_2 + AsO_3Na_3 = SO_3Na_2 + SAsO_3Na_3,$$

wäre zu erwarten gewesen, dass bei der Einwirkung von Arsenit auf Trithionat sich nur Sulfit und Monosulfoxyarsenat hätten bilden sollen:

$$2S_3O_6Na_2 + AsO_3Na_3 + 6NaOH = 5SO_3Na_2 + SAsO_3Na_3 + 3H_2O.$$

Quantitative Bestimmungen der Menge des gebildeten Arsenates ergaben, dass 1 Mol. Trithionat 1 Mol. Arsenat liefert, somit

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] 8, 349 [1843]; Ann. d. Chem. 44, 227 [1842]; Gmelin-Kraut, 6. Aufl., I, 2, 181.

[2]) Zeitschr. für anorg. Chem. 17, 409 [1898].

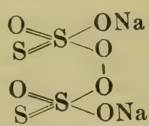
1 Atom Sauerstoff abgiebt, mag das Trithionat oder das Arsenit im Ueberschuss sein. Die Trithionsäure zerfällt hiernach unter diesen Umständen unter Abgabe von 1 Atom Schwefel und 1 Atom Sauerstoff und Bildung von Sulfit nach

$$S_3O_5 = 2SO_2 + S + O,$$

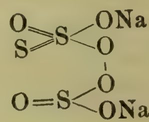
oder mit Arsenit formulirt:

$$S_3O_6Na_2 + 2AsO_3Na_3 + 2NaOH = 2Na_2SO_3 + SAsO_3Na_3 + AsO_4Na_3 + H_2O.$$

Um die Reaction anschaulich zu machen, wird man die Trithionsäure — entsprechend meiner Formulirung der Tetrathionsäure in der letzten Abhandlung[1]) — schreiben müssen:

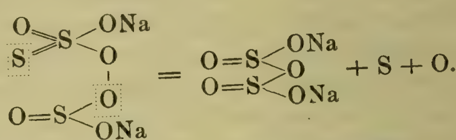


Natriumtetrathionat



Natriumtrithionat.

Dann kann sie unter dem Einfluss von Reductionsmitteln unter Abgabe von 1 Atom Schwefel und 1 Atom Sauerstoff und Bildung von Sulfit zerfallen:



Natriumtrithionat Natriumpyrosulfit.

Natriumstannit reducirt Trithionat in alkalischer Lösung gleichfalls zu Sulfit, indem es selbst in Sulfostannat und Stannat übergeht.

Ich habe endlich noch die Dithionate auf ihr Verhalten gegen Arsenit und Stannit in alkalischer Lösung untersucht; es zeigte sich, dass keine Einwirkung stattfindet. Die Dithionate sind unter diesen Umständen sehr beständig.

Experimenteller Theil.

Das zu den Versuchen benutzte Natriumtrithionat, $S_3O_6Na_2 + 3H_2O$, wurde nach der Angabe von R. Willstätter[2]) durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Natriumthiosulfat dargestellt.

Es bildet farblose Kryställchen von neutraler Reaction. Die wässrige, mit Salzsäure angesäuerte Lösung gab mit Baryumchlorid

[1]) Diese Berichte 38, 1729 [1905]. [2]) Diese Berichte 36, 1831 [1903].

nur eine schwache Trübung, Sulfat war also nur in geringer Menge vorhanden. Ausserdem wurde die wässrige Lösung durch einen Tropfen $^{n}/_{10}$-Jodlösung gelb gefärbt. Thiosulfat und Sulfit waren demnach nicht vorhanden.

0.9075 g Sbst.: 0.1684 g H_2O, 0.4233 g Na_2SO_4.

$S_3O_6Na_2 + 3H_2O$.	Ber. Na	15.75, H_2O	18.49.
	Gef. »	15.10, »	18.55.

I. Qualitativer Nachweis der bei der Einwirkung von Natriumarsenit auf Natriumtrithionat entstehenden Stoffe: Natriumsulfit, Natriummonosulfoxyarsenat und Natriumarsenat.

Bringt man Lösungen von $S_3O_6Na_2 + 3H_2O$, AsO_3Na_3 und NaOH im molekularen Verhältniss von 1:2:2 zusammen (z. B. 6.0 g As_2O_3, 10 g NaOH, 8.8 g $S_3O_6Na_2 + 3H_2O$ in etwa 30 g Wasser) und concentrirt die Lösung auf dem Wasserbade, so beobachtet man zuerst die Abscheidung von Natriumsulfit. Trennt man hiervon, so scheidet sich beim Erkalten in Nadeln Natriummonosulfoxyarsenat aus (0.6021 g Sbst. lieferten 0.3133 g $BaSO_4$ = 7.13 pCt. S; berechnet für $SAsO_3Na_3 + 12H_2O$ 7.28 pCt. S). Aus der Mutterlauge erhält man sodann Natriumarsenat. Sulfarsenat war nicht vorhanden, Sulfat nur in sehr geringer Menge, wie sie im verwendeten Trithionat enthalten war.

II. Bestimmung der Menge des bei der Einwirkung von Natriumarsenit auf Natriumtrithionat gebildeten Arsenates.

Behufs quantitativer Bestimmung des Arsenates verfuhr ich wie früher beim Tetrathionat[1]) und zwar das eine Mal mit der berechneten Menge Arsenit, dann mit überschüssigem Trithionat und endlich mit überschüssigem Arsenit.

1. Mit dem der Gleichung: $S_3O_6Na_2 + 3H_2O : AsO_3Na_3 : NaOH = 1:2:2$ entsprechenden molekularen Mengenverhältniss.

Es wurden genau 2.0 g arsenige Säure (= $^1/_{100}$ Mol.) in einer Lösung von 3.5 g Natriumhydroxyd in 15 g Wasser gelöst und 2.92 g Natriumtrithionat, in 10 g Wasser gelöst, hinzugefügt. Man erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade, spült ohne Verlust in ein Messfläschchen von 100 ccm und füllt auf bis zur Marke. In je 20 ccm

---

[1]) loc. cit. 1732.

wurde hierauf die Arsensäure als Magnesiumammoniumarsenat abgeschieden und als Magnesiumpyroarsenat gewogen.

I. 20 ccm Sbst.: 0.2978 g $As_2O_7Mg_2$. — II. 20 ccm Sbst.: 0.2945 g $As_2O_7Mg_2$. — III. 20 ccm Sbst.: 0.2925 g $As_2O_7Mg_2$.

Berechnung: Wenn die Reaction nach der oben angegebenen Gleichung: $S_3O_6Na_2 + 2AsO_3Na_3 + 2NaOH = SAsO_3Na_3 + AsO_4Na_3 + SO_3Na_2 + H_2O$ verläuft, muss 1 Mol. Trithionat 1 Mol. Arsenat bezw. $^1/_2$ Mol. Magnesiumpyroarsenat liefern. In 100 ccm der obigen Lösung war ursprünglich $^1/_{100}$ Mol. Trithionat enthalten, folglich in den untersuchten 20 ccm $^1/_{500}$ Mol.; dies muss $^1/_2$ $^1/_{500}$ Mol. Magnesiumpyroarsenat liefern, nämlich 0.3105 g.

Die gefundenen Mengen schwanken zwischen 0.2925 g und 0.2978 g. Die Uebereinstimmung ist genügend.

2. Mit Trithionat im Ueberschuss.

$$S_3O_6Na_2 + 3H_2O : AsO_3Na_3 : NaOH = 1:1:1.$$

1.0 g As_2O_3, 2.92 g $S_3O_6Na_2 + 3H_2O$, 1.75 g NaOH, im Uebrigen wie bei 1.

I. 20 ccm Sbst.: 0.1544 g $As_2O_7Mg_2$. — 20 ccm Sbst.: 0.1598 g $As_2O_7Mg_2$.

Berechnet sind: 0.1554 g $As_2O_7Mg_2$.

3. Mit Arsenit im Ueberschuss.

$$S_3O_6Na_2 + 3H_2O : AsO_3Na_3 : NaOH = 1:4:5.$$

4.0 g As_2O_3, 2.92 g $S_3O_6Na_2 + 3H_2O$, 7 g NaOH, im Uebrigen wie bei 1.

I. 20 ccm Sbst.: 0.3038 g $As_2O_7Mg_2$. — II. 20 ccm Sbst.: 0.2985 g $As_2O_7Mg_2$.

Berechnet sind: 0.3105 g $As_2O_7Mg_2$.

Es ist somit bewiesen, dass die Reaction im Sinne der Gleichung 1 verläuft.

III. Einwirkung von Natriumstannit auf Natriumtrithionat.

Es wurden $S_3O_6Na_2 + 3H_2O$, $SnCl_2 + 2H_2O$ und NaOH im molekularen Verhältniss von 1:2:6 zusammengebracht und weiter verfahren wie beim Tetrathionat[1]). Es trat wieder je nach den Arbeitsbedingungen eine Abscheidung von Stannosulfid auf oder nicht. Sodann krystallisirten der Reihe nach Sulfit, Natriumstannat und Natriumsulfostannat (wie beim Tetrathionat nachgewiesen).

Den Verlauf dieser Reaction habe ich nicht quantitativ verfolgt.

IV. Einwirkung von Arsenit resp. Stannit auf Dithionat.

Auf Natriumdithionat wirkt Arsenit weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Kochen ein; beim Concentriren

[1]) Diese Berichte 38, 1733 [1905].

der betreffenden Flüssigkeiten krystallisirt das Natriumdithionat wieder unverändert aus.

0.3632 g Sbst.: 0.2125 g Na_2SO_4.

$S_2O_6Na_2 + 2H_2O$. Ber. Na 19.01. Gef. Na 18.97.

Ganz analog verhält sich eine concentrirte Natriumdithionatlösung gegen Natriumstannitlösung.

1.3015 g Sbst.: 0.1915 g H_2O, 0.7630 g Na_2SO_4.

$S_2O_6Na_2 + 2H_2O$. Ber. H_2O 14.88, Na 19.01.

Gef. » 14.71, » 18.98.

Die Dithionate sind unter diesen Umständen sehr beständig.

Staatliches hygienisches Institut. Hamburg.

---

570. Arnold Reissert und W. Engel: Zur Kenntniss der Dibenzoyläthan-*o*-*o*-dicarbonsäure und ihrer Anhydride[1]).

[Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 1. October 1905.)

Das durch Einwirkung von Bernsteinsäure auf Phtalsäureanhydrid unter Zuhülfenahme von Alkaliacetat als Condensationsmittel von Gabriel und Michael[2]) zuerst dargestellte Aethindiphtalid hat unzweifelhaft die Constitution eines Dilactons:

$$\begin{array}{ccc} & C{=}CH.CH{=}C & \\ C_6H_4{<}{>}O & & O{<}{>}C_6H_4. \\ CO & & CO \end{array}$$

Ebenso kann über die Constitution der durch Verseifung daraus entstehenden Dibenzoyläthan-*o*-*o*-dicarbonsäure:

$$C_6H_4{<}^{CO.CH_2.CH_2.CO}_{COOH \qquad HOOC}{>}C_6H_4,$$

ein Zweifel nicht bestehen.

Zwischen diesen beiden Verbindungen, die sich durch eine Differenz von 2 H_2O von einander unterscheiden, stehen zwei Körper, welche durch Wasserentziehung aus der Dibenzoyläthandicarbonsäure erhalten werden, und deren empirische Formel 1 Mol. Wasser weniger aufweist als die Säure. Sie sind als α und β-Anhydrid[3]) bezeichnet worden und enthalten keine freien Carboxylgruppen mehr.

---

[1]) Aus der Dissertation von W. Engel, Marburg 1905.

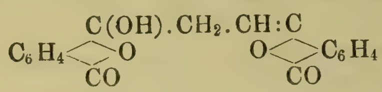
[2]) Diese Berichte **10**, 1559 [1877].

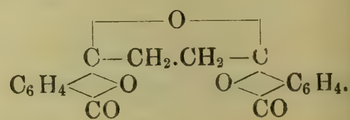
[3]) Gabriel und Michael, diese Berichte **10**, 2207 [1877]; Roser, diese Berichte **17**, 2622 [1884]; **18**, 3116 [1885].

Ueber die Constitution dieser Anhydride konnte bisher eine sichere Entscheidung nicht getroffen werden. Das zuerst erhaltene sogenannte α-Anhydrid entsteht beim Schmelzen der Dibenzoyläthandicarbonsäure. Gabriel und Michael legten ihm die normale Formel eines inneren Anhydrids der Dicarbonsäure bei:

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CO.CH_2.CH_2.CO\\ CO\text{———}O\text{———}CO\end{matrix}\right>C_6H_4.$$

Roser stellte das β-Anhydrid durch Erhitzen der Säure mit concentrirter Salzsäure dar und zog neben der obigen Formel noch die beiden folgenden in Betracht:

I. 

II. 

Während concentrirte Schwefelsäure die Dibenzoyläthandicarbonsäure zum Aethindiphtalid löst, entsteht nach Roser bei neunstündigem Erhitzen der Säure mit concentrirter Salzsäure im Rohr das auch beim Schmelzen der Säure sich bildende α-Anhydrid neben Aethindiphtalid, bei einstündiger Einwirkung der Salzsäure dagegen β-Anhydrid. Endlich geht das α-Anhydrid beim weiteren Einschliessen mit Salzsäure in Aethindiphtalid über. Wir erkennen also einen stufenweisen Uebergang der Säure in das Aethindiphtalid, welcher in folgender Reihenfolge verläuft:

Säure ⟶ β-Anhydrid ⟶ α-Anhydrid ⟶ Aethindiphtalid.

Unsere Versuche über die Anhydrisirung der Säure ergaben Folgendes. Zunächst wurden Versuche angestellt, durch verschieden stark wirkende Anhydrisirungsmittel die Säure in die verschiedenen Anhydride überzuführen; dabei erhielten wir stets nur entweder reines Aethindiphtalid oder ein Gemenge dieser Verbindung mit dem β-Anhydrid.

Darauf wurde das reine β-Anhydrid der Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln unterworfen. Nach den Roser'schen Versuchen sollte man erwarten, dass daraus zunächst α-Anhydrid und dann Aethindiphtalid entstehen würde. Aber auch hier konnte die Bildung von α-Anhydrid nicht beobachtet werden; bei gelinder Einwirkung blieb das β-Anhydrid unverändert, bei energischerer Anhydrisirung entstand ein Gemenge von unverändertem β-Anhydrid mit Aethindiphtalid, bei noch stärkerer Wasserentziehung lediglich Aethindiphtalid.

Die in der Literatur angegebenen Schmelzpunkte der Anhydride sind: α-Anhydrid 228—230° (Gabriel und Michael), 230—231° (Roser), β-Anhydrid 200—202°. Für das β-Anhydrid fanden wir den Schmp. 202°, während die von uns als Gemische dieses Anhydrids mit Aethindiphtalid erkannten Producte Schmelzpunkte zwischen 220—230° aufwiesen, also etwa bei derselben Temperatur schmolzen, welche als Schmelzpunkt des α-Anhydrids angegeben ist. Dabei ist jedoch zu bemerken, dass es nicht gelang, diese Gemische durch fractionirte Krystallisationen vollständig in β-Anhydrid und Aethindiphtalid zu zerlegen, es blieb vielmehr stets ein Rest übrig, der sich durch seinen unscharfen Schmelzpunkt als ein Gemisch mehrerer Körper zu erkennen gab.

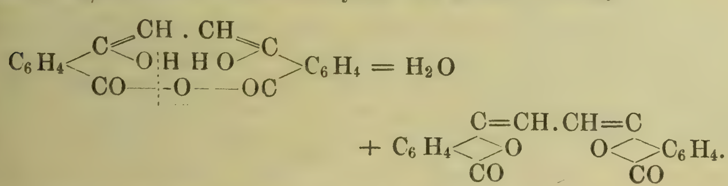
Endlich wurde ein Gemisch gleicher Theile β-Anhydrid und Aethindiphtalid aus Alkohol umkrystallisirt und hierbei ein Product vom Schmp. 206—207° erhalten.

Aus allen diesen Versuchen geht also mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass die Dibenzoyl-äthandicarbonsäure nur ein einziges Anhydrid zu bilden vermag, welches mit dem von Roser als β-Anhydrid bezeichneten Körper identisch ist, und dass das als α-Anhydrid bezeichnete Product ein Gemenge des β-Anhydrids mit Aethindiphtalid ist.

Wir nehmen keinen Anstand, dem von uns erhaltenen einzigen Anhydrid die normale Formel

$$C_6H_4 {<}{\begin{matrix} CO.CH_2.CH_2.CO \\ CO\text{——}O\text{——}CO \end{matrix}}{>} C_6H_4$$

beizulegen. Sein Uebergang in Aethinphtalid erklärt sich in einfacher Weise, wenn wir das Anhydrid als Diënol auffassen:



Wir fanden ein sehr einfaches und bequemes Mittel zur Darstellung des β-Anhydrids, welches darin besteht, dass man die Säure in wenig Salpetersäure (spec. Gew. 1.51) auflöst. Beim Stehen dieser Lösung krystallisirt ein Salpetersäure-Additionsproduct des Anhydrids aus, welches beim Verreiben mit Sodalösung direct reines Anhydrid liefert.

Zur weiteren Charakterisirung des Anhydrids studirten wir die Einwirkung von primären aromatischen Basen und von Phenylhydrazin auf diese Verbindung. Lässt man Anilin bei Wasserbadtemperatur

darauf einwirken, so reagiren 2 Moleküle der Base mit einem Molekül des Anhydrids unter Austritt von 2 Molekülen Wasser. Es bildet sich ein farbloses Product der Formel $C_{30}H_{22}N_2O_3$, welches von Sodalösung in der Wärme in eine Säure übergeführt wird, die sehr leicht unter Wasserabspaltung wieder in das erste Product übergeht. Letzterem kommt wahrscheinlich folgende Constitution und Benennung zu:

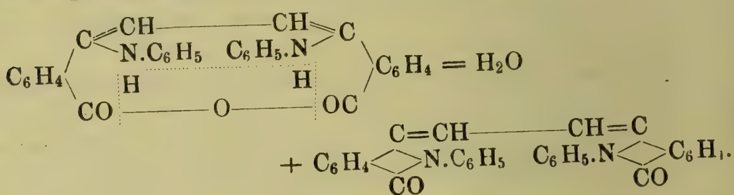
$$C_6H_4 < \begin{array}{l} C(:N.C_6H_5).CH_2.CH_2.C(:N.C_6H_5) \\ CO \text{———————} O \text{———————} OC \end{array} > C_6H_4,$$

Dibenzoyläthan-dicarbonsäureanhydrid-Dianil

und der daraus entstehenden Säure die Formel:

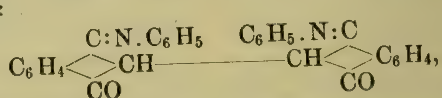
$$C_6H_4 < \begin{array}{l} C(:N.C_6H_5).CH_2.CH_2.C(:N.C_6H_5) \\ COOH \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad HOOC \end{array} > C_6H_4.$$

Erhitzt man dagegen das Anhydrid mit Anilin auf 150—160°, so bildet sich ein Körper, der intensiv gelb gefärbt ist und dessen Formel $C_{30}H_{20}N_2O_2$ ein Molekül Wasser weniger aufweist als das oben beschriebene Product. Wahrscheinlich haben wir es hier mit einem ähnlichen Vorgang zu thun, wie er bei der oben formulirten Umwandelung des Anhydrids in Aethindiphtalid stattfindet:



Aethindiphtalid-dianil.

Aus dem Aethindiphtalid erhält man bei der Einwirkung von Anilin nicht dieselbe Verbindung[1]), doch scheint uns dieser Umstand kein Beweis gegen die obige Formulierung zu sein. Eventuell könnte man auch an die folgende Constitutionsformel für das gelbe Anilinproduct denken:



doch macht die Beständigkeit der Verbindung gegen Säuren und Alkalien eine solche Formel weniger wahrscheinlich. Man sollte hier eine leichte Abspaltbarkeit der doppelt gebundenen Anilinreste erwarten.

o- bezw. *p*-Toluidin reagiren erst bei Temperaturen oberhalb 100° mit dem Anhydrid; hier konnten daher nicht die farblosen Ver-

---

[1]) Roser, diese Berichte 18, 3124 [1885].

bindungen hergestellt werden, sondern es entstehen direct die Körper, welche dem gelben Anilinproduct entsprechen.

Das Phenylhydrazin schliesst sich in seiner Wirkungsweise auf das Anhydrid ganz an das Anilin an. Bei Wasserbadtemperatur bildet sich ein farbloser Körper von der Formel $C_{30}H_{24}N_4O_3$, welcher durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge in eine Säure übergeht, die sich jedoch spontan wieder in das erste Product zurückverwandelt. Die Formel und Benennung für diesen Körper wäre:

$$C_6H_4<{C(:N.NH.C_6H_5).CH_2.CH_2(C_6H_5.NH.N:)C \atop CO \text{———————} O \text{———————} OC}>C_6H_4$$

Dibenzoyläthan-dicarbonsäureanhydrid-*Bis*-phenylhydrazon.

Ganz anders als mit dem Anhydrid treten Ammoniak und primäre Amine mit der Dibenzoyläthandicarbonsäure in Reaction. Hier reagiren, wie Gabriel[1]) und Baumann[2]) gezeigt haben, äquimolekulare Mengen der Componenten mit einander unter Bildung von Pyrrolderivaten:

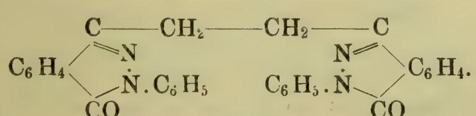
$$C_6H_4<{CO.CH_2.CH_2.CO \atop COOH \quad\quad HOOC}>C_6H_4$$

$$+ NH_2.R = HOOC.C_6H_4-{C:CH.CH:C \atop \lfloor\text{—}N(R)\text{—}\rfloor}-C_6H_4.COOH + 2H_2O.$$

Wir fanden, dass asymmetrische secundäre Hydrazine in derselben Weise auf die Säure einwirken wie primäre Amine, d. h. unter Bildung von *N*-Amidopyrrolderivaten:

$$HOOC.C_6H_4-{C:CH.CH:C \atop \lfloor\text{—}N\text{—}\rfloor}-C_6H_4.COOH.$$
$$\quad\quad N<{R \atop R'}$$

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Dibenzoyläthandicarbonsäure verläuft, wie Roser[3]) dargethan hat, in anderer Weise wie die der Amine, nämlich unter Eintritt von 2 Molekülen Hydrazin in ein Molekül der Säure. Es entsteht dabei ein Körper der Phtalazonreihe[4]):



Bis-phenylphtalazonyl-äthan.

[1]) Diese Berichte 19, 841 [1886]. [2]) Diese Berichte 20, 1486 [1887].
[3]) Diese Berichte 18, 804 [1885].
[4]) Vergl. Gabriel und Neumann, diese Berichte 26, 522 [1893].

Die zweite für die Verbindung in Betracht kommende Formel:

$$\begin{array}{l} \quad\;\; C\text{———}CH_2\text{———}CH_2\text{———}C \\ C_6H_4<>N.NH.C_6H_5 \;\; C_6H_5.NH.N<>C_6H_4 \\ \quad\;\; CO \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CO \end{array}$$

wird durch die von uns festgestellte ausserordentliche Widerstandsfähigkeit des Körpers gegen oxydirende und reducirende Agentien sehr unwahrscheinlich gemacht.

Experimenteller Theil.

Die Darstellung des Aethindiphtalids und der Dibenzoyläthandicarbonsäure geschah nach den in der Literatur enthaltenen Angaben [1]).

Dibrom-äthindiphtalid, $$\begin{array}{l} \qquad\qquad C{=}CH.CH{=}C \\ Br.C_6H_3<>O \qquad O<>C_6H_3.Br. \\ \qquad\qquad CO \qquad\quad CO \end{array}$$

In der Hoffnung, dass es gelingen werde, die Wasserstoffatome der CH_2-Gruppen in der Dibenzoyläthandicarbonsäure durch Brom zu ersetzen, wurde die Säure mit der doppelten Menge Brom im Einschmelzrohr 24 Stunden lang auf 100° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde zur Verjagung des entstandenen Bromwasserstoffes auf dem Wasserbade erhitzt und mit etwas Eisessig ausgekocht. Das Product schmilzt noch nicht bei 350°.

0.1920 g Sbst.: 0.3380 g CO_2, 0.0302 g H_2O. — 0.1862 g Sbst.: 0.1565 g AgBr. — 0.1362 g Sbst: 0.1149 g AgBr.

$C_{18}H_8O_4Br_2$. Ber. C 48.22, H 1.80, Br 35.70,
Gef. » 48.01, » 1.76, » 35.77, 35.90.

Wie die Analyse zeigt, sind zwei Bromatome in das Molekül der Säure eingetreten, ausserdem aber hat die Bromwasserstoffsäure wasserentziehend gewirkt. Die Abspaltung von 2 Molekülen Wasser deutet darauf hin, dass sich ein Derivat des Aethindiphtalids gebildet hat Da sich beim Kochen mit starker Kalilauge, Anilin oder alkoholischem Ammoniak die Bromatome nicht entfernen liessen, so ist anzunehmen, dass sie in die Benzolkerne eingetreten sind.

Dibrom-dibenzoyläthan-dicarbonsäure,

$$Br.C_6H_3<^{CO.CH_2.CH_2.CO}_{COOH \qquad\quad HOOC}>C_6H_3.Br.$$

Durch einstündiges Kochen mit 20-procentiger Kalilauge wird das bromirte Aethindiphtalid gelöst. Man verdünnt mit Wasser, fällt mit Salzsäure und reinigt die ausgefallene Säure durch mehrmaliges

---

[1]) Gabriel und Leupold, diese Berichte 31, 1160 [1898]; Roser, diese Berichte 18, 3115 [1885].

Lösen in kalter Sodalösung, Filtriren und Fällen mit Säure. Auch die Säure schmilzt erst oberhalb 350°.

0.1500 g Sbst.: 0.2444 g CO_2, 0.0342 g H_2O. — 0.1546 g Sbst.: 0.1182 g AgBr.

$C_{18}H_{12}O_6Br_2$. Ber. C 44.63, H 2.50, Br 33.04.
Gef. » 44.44, » 2.55, » 32.54.

Dibenzoyläthan-dicarbonsäure-anhydrid,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO.CH_2.CH_2.CO\\CO\text{———}O\text{———}CO\end{matrix}>C_6H_4.$$

(Sogen. β-Anhydrid.)

Darstellung: 2 g Dibenzoyläthandicarbonsäure werden in 1.5 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1.51) gelöst. Nach einiger Zeit scheiden sich aus der Lösung grosse monokline Tafeln einer Substanz aus, welche sich bei ca. 90° unter Abgabe von Stickoxyden zersetzt und dann nach dem Festwerden bei 196—200° schmilzt. Dieser Zwischenkörper wird mit Soda verrieben, wobei er vollständig in reines Anhydrid vom Schmp. 202° übergeht.

Die Verbindung zeigt die von Roser (loc. cit.) angegebenen Eigenschaften.

0.1846 g Sbst.: 0.4722 g CO_2, 0.0714 g H_2O.

$C_{18}H_{12}O_5$. Ber. C 70.11, H 3.92.
Gef. » 69.76, » 4.33.

Das salpetersäurehaltige Zwischenproduct erwies sich als zu unbeständig, um eine nähere Untersuchung zu gestatten.

Versuche zur Darstellung des α-Anhydrids.

a) Aus der Dibenzoyläthan-dicarbonsäure.

1. Durch Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid wurde je nach der Dauer des Kochens und den Mengenverhältnissen entweder nur β-Anhydrid oder daneben ein Gemisch vom Schmp. 220—230° gewonnen, aus dem aber ein einheitlicher Körper nicht isolirt werden konnte.

2. Fünfstündiges Erhitzen der Säure mit Eisessig, der mit Salzsäuregas gesättigt war, lieferte eine Krystallisation von Aethindiphtalid. Aus der Mutterlauge wurde durch Wasser β-Anhydrid abgeschieden.

3. Lösen der Säure in einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure ergab Aethindiphtalid.

4. Vierstündiges Erhitzen von 1 Th. Säure mit 10 Th. concentrirter Salzsäure im Rohr auf 100° lieferte β-Anhydrid und Aethindiphtalid.

5. Dasselbe Gemisch, neun Stunden erhitzt, ergab neben Aethindiphtalid nur Spuren eines gelblichen Productes vom Schmp. 225—230°.

6. Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure führte die Säure in Aethindiphtalid über.

b) Aus dem β-Anhydrid.

1. Kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid, Eisessig und concentrirter Salzsäure oder Eisessig und concentrirter Schwefelsäure lässt das β-Anhydrid unverändert.

2. Beim Schmelzen des Anhydrids tritt keine Veränderung ein. Erhitzt man die geschmolzene Masse bis zum Sieden, so geht sie in Aethindiphtalid über.

3. Vierstündiges Erhitzen mit 10 Th. concentrirter Salzsäure bei 100^0 lässt das Anhydrid unverändert; nach neunstündigem Erhitzen erhält man ein Gemisch von Aethindiphtalid mit unverändertem β-Anhydrid.

4. Lösen in concentrirter Schwefelsäure liefert Aethindiphtalid.

Dibenzoyläthan-dicarbonsäureanhydrid-Dianil,

$$C_6H_4\!<\!\begin{array}{l}C(:N.C_6H_5).CH_2.CH_2(C_6H_5.N:)C\\ CO \text{ ——————— } O \text{ ——————— } CO\end{array}\!>\!C_6H_4.$$

Darstellung: 3 g Anhydrid werden mit 7 g Anilin auf dem Wasserbade 5 Stunden erhitzt, dann mit 10 ccm Alkohol versetzt und das unveränderte Anilin durch verdünnte Salzsäure entfernt. Es scheidet sich ein fast farbloser, körniger Niederschlag aus, der aus Alkohol umkrystallisirt wird.

Das Dianil zersetzt sich bei $190-191^0$, wie es scheint, unter Wasserabspaltung. Es löst sich leicht in Eisessig, schwerer in Alkokol, sehr wenig in Benzol, kaum in Benzin und Ligroïn.

0.2540 g Sbst.: 0.7276 g CO_2, 0.1230 g H_2O. — 0.1584 g Sbst.: 0.4542 g CO_2, 0.0752 g H_2O. — 0.2532 g Sbst.: 14 ccm N (10.5^0, 746 mm). — 0.2046 g Sbst.: 11.2 ccm N (10.5^0, 746 mm).

$C_{30}H_{22}N_2O_3$.	Ber.	C 78.56,	H 4.84,	N 6.13.
	Gef.	» 78.12, 78.20,	» 5.41, 5.31,	» 6.36, 6.51.

Das Dianil löst sich schon in kochender Sodalösung auf, ohne dass dabei Anilin abgespalten wird. Am besten eignet sich jedoch zur Verseifung Natriumäthylatlösung. Nach einstündigem Kochen des Dianils mit der Aethylatlösung am Rückflusskühler wird die Lösung mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure gefällt. Beim Umkrystallisiren wird die Säure wieder anhydrisirt; sie wurde daher zur Reinigung nur in Soda gelöst, mit Salzsäure ausgefällt und bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum getrocknet; doch auch hierbei tritt, wie die Analyse zeigt, schon partielle Anhydrisirung ein.

0.1942 g Sbst.: 0.5456 g CO_2, 0.0884 g H_2O. — 0.1972 g Sbst.: 10 ccm N (8.5^0, 756 mm).

$C_{30}H_{24}N_2O_4$.	Ber.	C 75.59,	H 5.07,	N 5.89.
	Gef.	» 76.62,	» 5.09,	» 6.08.

Aethindiphtalid-dianil, $C_6H_4\!<\!\begin{array}{c}C-\\ CO\end{array}\!>\!N.C_6H_5 \quad \begin{array}{c}CH.CH\\ \end{array} \quad C_6H_5.N\!<\!\begin{array}{c}=C\\ CO\end{array}\!>\!C_6H_4.$

Darstellung: 3 g Anhydrid werden mit 6 g Anilin im Oelbade drei Stunden lang auf $150-160^0$ erhitzt. Auf Zusatz von Alkohol scheidet sich ein Theil des Reactionsproductes in rothgelben Krystallen ab. Die Hauptmenge bleibt in Lösung. Man versetzt diese mit verdünnter Salzsäure, verreibt den zähen Niederschlag zunächst mit Salzsäure, dann mit wenig Methylalkohol und krystallisirt aus Eisessig um.

Die Verbindung bildet gelbe Krystalle vom Schmp. 310—311° und ist in Alkohol fast unlöslich. Gegen Alkalien und Säuren ist sie sehr beständig[1]).

0.1740 g Sbst.: 0.5190 g CO_2, 0.0783 g H_2O. — 0.2110 g Sbst.: 11.5 ccm N (11°, 745 mm).

$C_{30}H_{20}N_2O_2$. Ber. C 81.78, H 4.58, N 6.36.
Gef. » 81.35, » 5.03, » 6.37.

Aethindiphtalid-di-o-tolil, $C_{32}H_{24}N_2O_2$.

Die Darstellung geschah ganz in derselben Weise wie bei dem entsprechenden Anilinproduct. Aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt, erhält man den Körper in gelben, dicken Nadeln vom Schmp. 286—287°. In Alkohol, Benzol, Benzin und Ligroïn ist er so gut wie unlöslich.

$C_{32}H_{24}N_2O_2$. Ber. C 82.01, H 5.16, N 6.00.
Gef. » 82.00, » 5.51, » 6.56.

Aethindiphtalid-di-p-tolil, $C_{32}H_{24}N_2O_2$.

Die Verbindung wurde ebenso dargestellt wie die vorher beschriebenen Körper. Das *p*-Toluidinproduct löst sich in Eisessig etwas schwerer als die *o*-Verbindung; es schmilzt bei 294—295°.

0.2078 g Sbst.: 0.6250 g CO_2, 0.0992 g H_2O. — 0.1861 g Sbst.: 9.4 ccm N (12°, 745 mm).

$C_{32}H_{24}N_2O_2$. Ber. C 82.01, H 5.16, N 6.00.
Gef. » 82.03, » 5.38, » 5.85.

Dibenzoyläthan-dicarbonsäureanhydrid-Bisphenylhydrazon,

$$C_6H_4{<}\begin{array}{l}C(:N.NH.C_6H_5).CH_2.CH_2.(C_6H_5.NH.N:)C\\ CO-\!-\!-\!-\!-\!-\!-\!-O-\!-\!-\!-\!-\!-\!-\!-OC\end{array}{>}C_6H_4.$$

Erwärmt man das Anhydrid mit überschüssigem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade, so findet anfangs Lösung statt; nach kurzer Zeit scheidet sich das Reactionsproduct in quantitativer Ausbeute als farbloser, krystallinischer Körper aus, der in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Nur von Eisessig wird er in geringer Menge gelöst. Man kocht ihn zur Reinigung mit Alkohol aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 242°. In alkoholischer Kalilauge löst sich die Verbindung auf, scheidet sich jedoch nach einiger Zeit unverändert aus der Lösung ab.

---

[1]) Dieser Körper scheint identisch zu sein mit einer Verbindung, welche Roser (diese Berichte 18, 3123 [1885]) auf anderem Wege erhalten und als Diphtalsuccin-dehydranilid bezeichnet hat.

0.1594 g Sbst.: 0.4292 g CO_2, 0.0734 g H_2O. — 0.1588 g Sbst.: 15.4 ccm N (12°, 743 mm).

$C_{30}H_{24}O_3N_4$. Ber. C 73.72, H 4.95, N 11.50.
Gef. » 73.43, » 5.15, » 11.27.

Versuche mit Bis-phenylphtalazonyl-äthan.

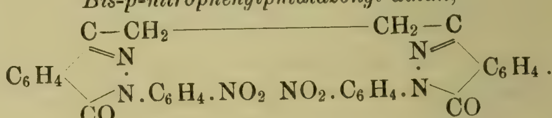
Das nach den Angaben von Roser[1]) dargestellte Product zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig den Schmp. 236—237°. Mit Eisessig und Zinkstaub oder Zinn und Salzsäure gekocht, bleibt es unverändert, durch Chromsäure wird es in Eisessiglösung nur sehr langsam angegriffen, und es gelang nicht, ein fassbares Oxydationsproduct zu gewinnen. Concentrirte Schwefelsäure liess den Körper unverändert. Mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.4) auf dem Wasserbade erwärmt, löst sich die Verbindung auf, und es scheidet sich darauf eine weisse Verbindung ab, welche durch Zusatz von Wasser vollständig ausgefällt und mit Alkohol ausgekocht wurde, da sie in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich war. Der Analyse nach ist die Verbindung durch Eintritt von zwei Nitrogruppen und einer Nitrosogruppe entstanden; sie schmilzt bei 316—318°.

0.1464 g Sbst.: 0.3300 g CO_2, 0.0462 g H_2O. — 0.1226 g Sbst.: 0.2750 g CO_2, 0.0406 g H_2O.—0.2596 g Sbst.: 35.1 ccm N (9.5°, 747 mm). — 0.2164 g Sbst.: 30.2 ccm N (10.5°, 747 mm).

$C_{30}H_{19}O_7N_7$. Ber. C 61.08, H 3.25, N 16.68.
Gef. » 61.48, 61.17, » 3.53, 3.70, » 16.10, 16.33.

Durch Reduction mit Zinnchlorür nach der Methode von Thiele und Dimroth[2]) geht der Körper in eine Base vom Schmp. 251—253° über.

Bis-p-nitrophenylphtalazonyl-äthan,



Durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Dibenzoyläthandicarbonsäure mit *p*-Nitrophenylhydrazin erhält man direct eine krystallinische Abscheidung des Reactionsproducts. Da es in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist, wurde es mit Alkohol ausgekocht. Es schmilzt erst oberhalb 350°.

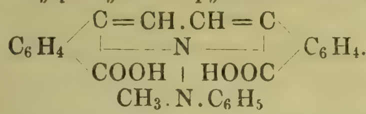
0.1822 g Sbst.: 0.4268 g CO_2, 0.0666 g H_2O. — 0.1738 g Sbst.: 22.5 ccm N (14.5°, 745 mm).

$C_{30}H_{20}O_6N_6$. Ber. C 64.24, H 3.59, N 15.03.
Gef. » 63.88, » 4.09, » 14.87.

---

[1]) Diese Berichte 18, 804 [1885]. [2]) Diese Berichte 28, 1412 [1895].

N-Methylphenylamido-pyrroldibenzoësäure,



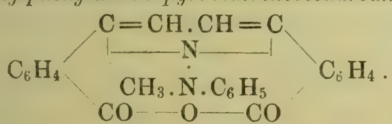
Darstellung: 2 g Dibenzoyläthandicarbonsäure werden in 25 ccm Alkohol gelöst, 2 g Methylphenylhydrazin zugesetzt und eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Aus der dunkelrothen Lösung scheiden sich beim Erkalten schwach braun gefärbte, dicke Nadeln ab. Zur Reinigung krystallisirt man die Verbindung aus 75-procentigem Alkohol um.

Das Pyrrolderivat löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform, Essigester und Aether; sein Schmelzpunkt liegt bei 205—206°.

0.1712 g Sbst.: 0.4580 g CO_2, 0.0736 g H_2O. — 0.2204 g Sbst.: 12.4 ccm N (12.5°, 747 mm).

$C_{25}H_{20}O_4N_2$. Ber. C 72.78, H 4.89, N 6.81.
Gef. » 72.96, » 4.87, » 6.62.

N-Methylphenylamido-pyrroldibenzoësäureanhydrid,



Wendet man bei der Reaction mit Methylphenylhydrazin weniger Alkohol an (auf 5 g Säure 10 ccm Alkohol), so scheidet sich schon während des Kochens ein Brei von Krystallen aus, die nach dem Waschen mit Alkohol und darauffolgendem Verreiben mit Sodalösung schneeweiss und ganz rein sind. Sie schmelzen bei 205—206°.

In Alkohol ist die Verbindung unlöslich, in Eisessig löst sie sich ziemlich leicht und krystallisirt daraus in dicken, gelblichen Nadeln. In Alkalien löst sie sich beim Erhitzen unter Bildung der Methylphenylamido-pyrroldibenzoësäure auf.

$C_{25}H_{18}O_3N_2$. Ber. C 76.10, H 4.60, N 7.12.
Gef. » 76.43, » 4.77, » 7.19.

Natriumsalz der Methylphenylamido-pyrroldibenzoësäure, $C_{25}H_{18}O_4N_2Na_2$. Erhitzt man das Anhydrid der Säure mit nicht zu verdünnter Natronlauge, so scheidet sich beim Erkalten das Natriumsalz in dünnen, weissen Blättchen ab. Es wurde aus Wasser umkrystallisirt.

0.3290 g Sbst.: 0.0998 g $NaSO_4$.

$C_{25}H_{18}O_4N_2Na_2$. Ber. Na 10.10. Gef. Na 9.84.

Silbersalz der Methylphenylamido-pyrroldibenzoësäure, $C_{25}H_{18}O_4N_2Ag_2$. Das Silbersalz wurde durch doppelte Umsetzung aus dem Natriumsalz dargestellt.

0.2338 g Sbst.: 0.1068 g AgCl.

$C_{25}H_{18}O_4N_2Ag_2$. Ber. Ag 34.48. Gef. Ag 34.38.

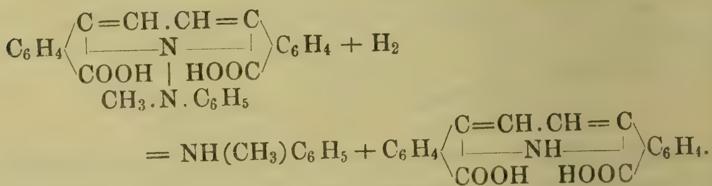
Methylphenylamido-pyrroldibenzoësäure-diäthylester, $C_{29}H_{28}O_4N_2$. Der Ester wurde durch 3-stündiges Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl im Rohr bei 100° dargestellt, darauf in Aether aufgenommen und der Aetherrückstand aus Ligroïn umkrystallisirt. Der Ester bildet concentrisch gruppirte Nädelchen vom Schmp. 90—91°.

0.2602 g Sbst.: 0.7124 g CO_2, 0.1462 g H_2O. — 0.2404 g Sbst.: 12.25 ccm N (17.5°, 750 mm).

$C_{29}H_{28}O_4N_2$. Ber. C 74.31, H 6.02, N 6.00.
Gef. » 74.69, » 6.28, » 5.99.

Abbau der Methylphenylamido-pyrroldibenzoësäure.

Wenn man die Säure in concentrirter Schwefelsäure auflöst, so spaltet sie sich in eine Base und eine Säure. Es tritt dabei deutlicher Geruch nach Methylanilin auf, daneben aber entstehen noch andere basische Producte. Die Säure, welche bei dieser Spaltung gebildet wird, besitzt die Zusammensetzung der von Gabriel[1]) dargestellten Pyrroldibenzoësäure; während aber Gabriel seine Verbindung in nadelförmigen, bei 230—232° schmelzenden Krystallen erhielt, konnten wir die Säure nur in amorpher Form gewinnen; sie schmolz schon bei 195° unter Zersetzung. Ob die von uns dargestellte Säure mit der Pyrroldibenzoësäure identisch ist, muss daher noch dahingestellt bleiben. Wahrscheinlich verläuft die Spaltung in der Weise, dass ein Theil der Substanz unter Abgabe von Wasserstoff vollkommen zersetzt wird, während ein anderer Theil unter Wasserstoffaufnahme in Methylanilin und Pyrroldibenzoësäure zerfällt:



Die Spaltung wurde in folgender Weise ausgeführt:

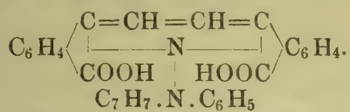
3 g Säure werden unter Kühlung in 15 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst, die dunkelrothe Lösung ½ Stunde stehen gelassen und dann in 150 ccm Eiswasser gegossen. Der hellbraune, körnige Niederschlag wird in Soda gelöst und wieder mit Salzsäure gefällt. Durch Lösen in Eisessig, kurzes Kochen mit etwas Zinkstaub und Fällen mit Wasser erhält man die Säure von rein gelber Farbe. Alle Krystallisationsversuche schlugen fehl.

[1]) Diese Berichte 19, 841 [1886].

0.2058 g Sbst.: 0.5260 g CO_2, 0.0888 g H_2O. — 0.1374 g Sbst.: 0.3518 g CO_2, 0.0590 g H_2O. — 0.2330 g Sbst.: 9.2 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{18}H_{13}O_4N$. Ber. C 70.33, H 4.26, N 4.57.
Gef. » 69.71, 69.85, » 4.82, 4.80, » 4.50.

N-Benzylphenylamido-pyrroldibenzoësäure,



Darstellung: 5 g Dibenzoyläthandicarbonsäure werden in 20 ccm Alkohol gelöst, 4 g Benzylphenylhydrazin zugesetzt und die Mischung eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Alkohols wird der Rückstand mit wenig Methylalkohol angerieben. Die ungelöste, krystallinische Masse wird nun unter Zusatz von Thierkohle mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Die Säure schmilzt bei 218—219°; sie löst sich leicht in heissem Alkohol, Eisessig, Essigester und Chloroform. Von verdünnter Sodalösung wird sie leicht aufgenommen.

0.1772 g Sbst.: 0.4922 g CO_2, 0.0832 g H_2O. — 0.1730 g Sbst.: 8.65 ccm N (15.5°, 754 mm).

$C_{31}H_{24}O_4N_2$. Ber. C 76.19, H 4.95, N 5.75.
Gef. » 75.76, » 5.25, » 5.81.

Benzylphenylamido-pyrroldibenzoësaures Silber, $C_{31}H_{22}O_4N_2Ag_2$. Das Silbersalz wurde aus dem Ammoniumsalz durch doppelte Umsetzung gewonnen.

0.2105 g Sbst.: 0.0872 g AgCl.

$C_{31}H_{22}O_4N_2Ag_2$. Ber. Ag 30.74. Gef. Ag 31.18.

Benzylphenylamido-pyrroldibenzoësäure-diäthylester, $C_{35}H_{32}O_4N_2$. Der Ester wurde dargestellt durch dreistündiges Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl im Einschmelzrohr auf 100°, Aufnehmen des Productes in Aether und zweimaliges Krystallisiren des Aetherrückstandes aus Ligroïn. Der Ester bildet feine, weisse Nädelchen vom Schmp. 101—102°.

0.1552 g Sbst.: 0.4382 g CO_2, 0.0859 g H_2O. — 0.2168 g Sbst.: 10.2 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{35}H_{32}O_4N_2$. Ber. C 77.16, H 5.92, N 5.16.
Gef. » 77.00, » 6.19, » 5.39.

Abbau der Benzylphenylamido-pyrroldibenzoësäure.

Bei der Zersetzung der Säure durch concentrirte Schwefelsäure, welche ganz in derselben Weise ausgeführt wurde, wie bei der Methylphenylamido-pyrroldibenzoësäure beschrieben, trat der Geruch nach

Benzaldehyd auf. Die entstandene Säure zeigte ganz dieselben Eigenschaften wie die aus der Methylverbindung erhaltene. Sie wurde in derselben Weise wie diese gereinigt.

$C_{18}H_{13}O_4N$. Ber. N 4.57. Gef. N 4.47.

---

571. Lassar-Cohn und Fritz Schultze: Einwirkung der Kaliumhypohalogenite auf Dikaliumsalicylatlösung.

(Eingegangen am 3. October 1905.)

Bisher hat von Hypohalogeniten nur Wellmer[1]) Chlorkalklösung auf Salicylsäure wirken lassen. Seine Erfolge waren, wie von vornherein zu erwarten ist, wenig zufriedenstellend. Dagegen war anzunehmen, dass man zu glatten Resultaten kommen würde, wenn im Anschluss an die von dem Einen von uns an anderer Stelle[2]) geäusserte Ansicht so verfahren ward, dass vor der eigentlichen Reaction die gar zu beweglichen Wasserstoffatome in den beiden Hydroxylgruppen der Salicylsäure festgelegt wurden; ja die vorliegende Arbeit wurde nur ausgeführt, um diese Regel an einem bequem zugänglichen Beispiel prüfen zu können. Zum Festlegen leicht beweglicher Wasserstoffatome im Ausgangsmaterial soll in einfachen Fällen nämlich schon ihr Ersatz durch Metall genügen. Bei der Salicylsäure brauchte die vorbereitende Handlung also nur darin zu bestehen, dass sie in zwei Mol.-Gew. Kalilauge gelöst wurde. Kalilauge wurde gewählt, weil Kaliumsalze in der Regel am glattesten reagiren[3]). Aus dem gleichen Grunde kamen auch alle drei Hypohalogenite als Kaliumverbindungen in Anwendung. Unsere Art zu arbeiten, war stets folgende: Zu der mit Eis versetzten Dikaliumsalicylatlösung wurden bis zu 4 Mol.-Gew. ebenfalls mit Eis versetzte Kaliumhypohalogenitlösung gegossen. Die Einwirkung erfolgte stets momentan im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_4(OK)COOK + KOCl = C_6H_3Cl(OK)COOK + KOH.$$

Die so erhaltene Mischlösung wurde ihrerseits in überschüssige, mit Eis versetzte, verdünnte Schwefelsäure gegossen, worauf die halogenirten Säuren sich unlöslich abschieden.

Zuerst wurde die Einwirkung der Kaliumhypobromit-Lösung untersucht. Die Verwendung von je einem Mol.-Gew. beider Ausgangs-

[1]) Dissertation, Königsberg 1903.

[2]) Allgemeine Gesichtspunkte für organisch-chemisches Arbeiten, S. 2—18

[3]) Am gleichen Orte, S. 21.

materialien führte zu einer Fällung, die durch Auskochen mit Wasser grossentheils in Lösung ging. Beim Erkalten krystallisirte eine Säure in Nadeln aus. Ihr Schmelzpunkt lag bei 155°. Da es nun sehr wahrscheinlich war, dass bei dieser Art der Bromirung gleichzeitig mehrere isomere, bezw. mehr oder minder stark gebromte Salicylsäuren entstehen würden, wurden hier, wie in der ganzen weiteren Arbeit, nach dem Umkrystallisiren auch stets die Schmelzpunkte des Rückstandes von ein wenig auf einem Uhrglase auf dem Wasserbade zur Trockne gedampfter Mutterlauge, aus der die Krystalle gewonnen waren, bestimmt. Erst wenn diese beiden Schmelzpunkte die gleichen waren, wurden die Krystalle als einheitlich und rein angesehen. In diesem ersten Falle, bei dem die Schmelzpunkte allein genau angeführt werden sollen, wurde gefunden:

Schmelzpunkt der Krystalle	155°	156°	158°.
» des Mutterlaugenrückstandes	129°	164°	167°.

Darnach war wenig Aussicht, allein durch Umkrystallisiren zu einer einheitlichen Substanz zu kommen. Nun zeigte sich, dass aus den Krystallen leicht ein schwer lösliches Ammoniumsalz zu gewinnen war. Uebergoss man sie nämlich mit einer zur Lösung unzureichenden Wassermenge, kochte auf und löste die Krystalle jetzt durch Zugabe von Ammoniak, so schied sich beim Erkalten das schwer lösliche Ammoniumsalz sehr bald auf das reichlichste aus. Die eingeengte Mutterlauge lieferte noch mehr von ihm, während ein leicht lösliches Ammoniumsalz in ihr gelöst blieb. Das nochmals umkrystallisirte, schwer lösliche Ammoniumsalz ergab beim Ansäuern seiner Lösung eine Säure, die schliesslich sowohl selbst als auch in Form ihres Mutterlaugenrückstandes bei 227.5° schmolz. Die Brombestimmung wurde, wie alle folgenden Halogenbestimmungen, nach Pringsheim's[1]) Methode mittels Natriumsuperoxyd im Nickeltiegel ausgeführt und zeigte, dass hier eine Dibrom-salicylsäure vorliegt.

0.182 g Sbst.: 0.23 g AgBr. — 0.196 g Sbst.: 0.2475 g AgBr.

$C_6H_2Br_2(OH)COOH$. Ber. Br 54.04. Gef. Br 53.76, 53.7.

Die das leicht lösliche Ammoniumsalz enthaltende Mutterlauge wurde sodann nach dem Verdünnen durch Salzsäure gefällt. Dieses führte zu einer bromhaltigen Säure vom schliesslichen Schmp. 161°. Sie liess sich nicht bei 100° bis zur Gewichtsconstanz trocknen, weil sie bei dieser Temperatur bereits zu sublimiren anfängt, und wurde deshalb nach längerem Liegen über Schwefelsäure analysirt.

0.216 g Sbst.: 0.189 g AgBr.

$C_6H_3Br(OH)COOH$. Ber. Br 36.84. Gef. Br 37.23.

---

[1]) Diese Berichte 36, 4244 [1903].

Diese zweite Säure erwies sich also als Monobrom-salicylsäure. In der Lösung, aus der die Monobromsalicylsäure ausgefällt worden war, fand sich noch etwas unveränderte Salicylsäure.

Wir hatten erwähnt, dass die Fällung, aus der durch Auskochen mit viel Wasser die vorangehend genannten Säuren gewonnen waren, nicht ganz in Lösung gegangen war. Der ausgekochte Rückstand löste sich aber leicht in verdünntem Alkohol, und die erhaltenen Krystalle zeigten schliesslich den Schmp. 227.5°. Sie erwiesen sich als identisch mit der schon beschriebenen Dibromsalicylsäure. Es liegt hier also der Fall vor, dass diese im Wasser so gut wie unlösliche Säure bei gleichzeitiger Anwesenheit von Monobromsalicylsäure ziemlich reichlich mit in Lösung geht.

Bei einer quantitativ erfolgten Wiederholung des Versuches ergaben 14 g Salicylsäure 3.6 g Monobromsalicylsäure und 5.2 g Dibromsalicylsäure, wonach 8.8 g der angewandten Salicylsäure bromirt wurden, 5.2 g von ihr unverändert blieben.

Die erhaltene Monobromsalicylsäure lässt sich mit Alkohol und Salzsäure nicht verestern, hat daher dem Victor Meyer'schen Veresterungsgesetz zufolge die Stellung $C_6H_3(COOH)(OH)Br = 1.2.6$.

Die Dibromsalicylsäure wurde mit starker Salzsäure im Einschlussrohr 24 Stunden auf 280° erhitzt. Bei nachheriger Wasserdampfdestillation des Röhreninhaltes ging ein Oel über, das zu Krystallen erstarrte, die bei 80° schmolzen. Dieses entspricht dem Dibrom-phenol OH.Br.Br = 1.3.4[1]), mit dem es auch die Zerfliesslichkeit in Alkohol theilt. Da sich auch diese Dibromsalicylsäure nicht mit Alkohol und Salzsäure verestern lässt, kommt ihr darnach die Constitution $C_6H_2(COOH)(Br)(Br)(OH) = 1.5.6.2$ zu.

Das Erhitzen des Silbersalzes der Säure mit Jodmethyl führte zum Methylester. Sein Schmelzpunkt liegt bei 156°.

0.096 g Sbst.: 0.1165 g AgBr.

$C_6H_2Br_2(OH)COOCH_3$. Ber. Br 51.59. Gef. Br 51.64.

Vom Ammoniumsalz der Säure lösen 10 ccm Wasser bei 16° 0.044 g. Es bräunt sich im zugeschmolzenen Schmelzröhrchen bei 296° und schmilzt bei 305°. (Der als Bad dienenden Schwefelsäure war nach dem ausgezeichneten Vorschlage von Scudder[2]) Kaliumsulfat zugesetzt worden.)

Die Analyse des Kaliumsalzes ergab dessen normale Zusammensetzung.

Hierauf liessen wir 2 Mol.-Gew. Kaliumhypobromit auf 1 Mol.-Gew. Dikaliumsalicylatlösung wirken. Eingiessen in Schwefelsäure führte hier zu einer Fällung, die — bei einer Ausgangsmenge von

[1]) Monatsh. für Chem. 11, 347. [2]) Americ. chem. Journ. 25, 161.

138 g Salicylsäure — durch viermaliges Auskochen mit je 4 Liter Wasser nicht ganz in Lösung ging. Nach dem Erkalten enthielt diese Mutterlauge nur 0.01 g Substanz in 50 ccm. Bei den so erhaltenen 4 Portionen von Krystallen schmolz aber der Mutterlaugenrückstand immer 10—15° höher als die Krystalle. Auch hier wurde deshalb Reinigung über das Ammoniumsalz versucht, jedoch erfolglos, und wir bemühten uns deshalb, die Reindarstellung der Substanzen durch partielle Fällung zu erreichen. Dazu wurden die Krystalle in einer eben genügenden Menge Normalnatronlauge gelöst und sodann in 4 Portionen hintereinander mit Normalschwefelsäure wieder gefällt. Die erste Fällung schmolz schliesslich bei 96°.

0.209 g Sbst.: 0.356 g AgBr. — 0.1995 g Sbst.: 0.341 g AgBr.

$C_6H_2Br_3(OH)$. Ber. Br 72.51. Gef. Br 72.47, 72.73.

Darnach liegt hier ein Tribromphenol vor, das erst später (siehe weiterhin) genau identificirt wurde. Die folgenden drei Fällungen erwiesen sich als Dibromsalicylsäure. Bei einem quantitativ durchgeführten Versuch lieferten 7 g Salicylsäure 11.2 g Dibromsalicylsäure und 2.8 g Tribromphenol, während 0.6 g Salicylsäure unverändert geblieben waren. Die unveränderte Salicylsäure wurde durch Ausäthern der ersten Mutterlauge nachgewiesen.

Nunmehr gelangten 3 Mol.-Gew. Kaliumhypobromit auf 1 Mol.-Gew. Dikaliumsalicylat zur Wirkung. Eine angesäuerte Probe der Mischlösung gab statt des früheren weissen, hier einen gelben Niederschlag, und gleichzeitig trat Bromgeruch auf. Zur Vermeidung der Nachwirkung freien Broms auf die in alkalischer Lösung entstandenen bromirten Verbindungen wurde deshalb zur alkalischen Lösung Kaliumsulfit gesetzt, dessen schweflige Säure beim Ansäuern sich sofort mit dem freiwerdenden Brom umsetzen musste.

Der hier erhaltene, jetzt völlig weisse Niederschlag musste ebenfalls durch partielle Fällung gereinigt werden. Von den gefällten drei Portionen schmolz die erste unter siedendem Wasser zusammen, ging aber auf Zusatz von etwas Alkohol in Lösung. Die ausgeschiedenen Krystalle schmolzen schliesslich bei 95°. Fällung 2 ergab das Gleiche. Fällung 3 liess sich nicht durch Umkrystallisiren reinigen, denn während die erhaltenen Krystalle bei 120° schmolzen, schmolz ihr Mutterlaugenrückstand bei 200°. Die dritte Fällung wurde deshalb ihrerseits in drei Unterfällungen zerlegt. Von diesen schmolzen die beiden ersten bei 95°, die dritte schliesslich bei 227.5°.

Jetzt wurde von dem bei 95° schmelzenden, schon als Tribromphenol angesprochenen Körper eine Elementaranalyse gemacht. Sie führte zu auch unter einander stimmenden Zahlen, erst als sie nach Kopfer mit platinirtem Asbest ausgeführt wurde.

0.2785 g Sbst.: 0.223 g CO_2, 0.032 g H_2O. — 0.2795 g Sbst.: 0.2245 g CO_2, 0.0305 g H_2O.

$C_6H_2Br_3(OH)$. Ber. C 21.76, H 0.91.
Gef. » 21.84, 21.91, » 1.28, 1.22.

Zur sicheren Identificirung wurde das Tribromphenol mittels Natriumacetat und Essigsäureanhydrid acetylirt. Das Acetylderivat zeigte den Schmp. 82°, der schon früher[1]) dafür angegeben worden ist. Eine Brombestimmung ergab aus

0.202 g Sbst.: 0.3055 g AgBr.

$C_6H_2\overset{1}{(O.COCH_3)}\overset{2.4.6}{(Br)_3}$. Ber. Br 64.36. Gef. Br 64.34.

Auch wurde das Tribromphenol mittels Dimethylsulfat[2]) und Kalilauge methylirt. Der Tribromphenol-methyläther zeigte den erwarteten Schmp. 87°[3]).

0.213 g Sbst.: 0.349 g AgBr.

$C_6H_2Br_3(OCH_3)$. Ber. Br 69.59. Gef. Br 69.71.

Beim quantitativen Versuch lieferten 7 g Salicylsäure 14.5 g Krystalle. Da Dibromsalicylsäure nur spurenweise entstanden, dagegen etwa 88 pCt. der theoretisch möglichen Menge Tribromphenol gebildet waren, wurden noch grössere Hypobromitmengen nicht zur Einwirkung gebracht.

Zur Untersuchung der Einwirkung von Kaliumhypojodit wurden die auf je ein Mol.-Gew. Ausgangsmaterial berechneten Mengen von Jod und Salicylsäure in genügende Mengen mit Eis versetzter Kalilauge eingetragen und sodann gemischt. Ansäuern einer Probe ergab einen durch Jod dunkel gefärbten Niederschlag. Deshalb wurde auch hier die Mischlösung vor dem Eingiessen in die verdünnte Schwefelsäure mit Kaliumbisulfit versetzt. So ward ein weisser Niederschlag erhalten, der durch partielle Fällung in vier Fractionen geschieden wurde. Die ersten drei Fractionen führten nach dem nöthigen Umkrystallisiren zu dem gleichen Körper vom Schmp. 199.5°. Fraction 4 erwies sich als jodfrei und durch den Schmp. 156° als unveränderte Salicylsäure.

Die Elementaranalyse der jodhaltigen Säure wurde wieder mit platinirtem Asbest ausgeführt.

0.2345 g Sbst.: 0.269 g CO_2, 0.0485 g H_2O. — 0.258 g Sbst.: 0.3005 g CO_2, 0.049 g H_2O. — 0.193 g Sbst.: 0.1725 g AgJ. — 0.1965 g Sbst.: 0.175 g AgJ.

$C_6H_3J(OH).COOH$. Ber. C 31.83, H 1.90, J 48.07.
Gef. » 31.29, 31.77, » 2.31, 2.12, » 48.28, 48.11.

[1]) Ann. d. Chem. 278, 347. [2]) Diese Berichte 37, 4037 [1904].
[3]) Zeitschr. für Chem. 1866, 366.

Somit liegt eine Monojod-salicylsäure vor. Nun hat Lautemann[1]) zwei Monojodsalicylsäuren beschrieben, deren Schmelzpunkte bei 196° und 198° liegen. Zur Sicherstellung der Einheitlichkeit unserer Substanz ausser durch die Schmelzpunktsgleichheit des Mutterlaugenrückstandes nach dem letztmaligen Umkrystallisiren wurde deshalb eine bestimmte Säuremenge in Natronlauge gelöst, und dieser Lösung die Hälfte der zur Bildung eines Anilinsalzes nöthigen Menge von salzsaurem Anilin zugesetzt. Vom ausgeschiedenen jodsalicylsauren Anilin wurde abfiltrirt und durch Zugabe der zweiten Hälfte der salzsauren Anilinlösung ein zweites Anilinsalz erhalten. Aus diesen beiden, sowie aus der Mutterlauge des zweiten von ihnen wurde die Jodsalicylsäure wieder in Freiheit gesetzt. Die drei so erhaltenen Portionen erwiesen sich als unter einander identisch, somit entsteht hier nur eine Jodsalicylsäure. Am besten krystallisirt man sie aus verdünntem Alkohol um, in heissem Wasser ist sie nur sehr wenig löslich. Zur Feststellung ihrer Constitution wurde sie mit concentrirter Salzsäure 24 Stunden auf 300° im Einschlussrohr erhitzt. Wasserdampfdestillation des Rohrinhalts liefert alsdann eine geringe Oelmenge, die ihrerseits destillirt tropfenweise auf Uhrgläsern aufgefangen wurde. Nach monatelangem Stehen krystallisirten einige dieser Tropfen. Dieses entspricht dem Verhalten des *m*-Jod-phenols. Auch vertrug es Kochen mit Salpetersäure ohne Jodabscheidung[2]), was ebenfalls der Metaverbindung eigenthümlich ist. Hiernach können dieser Jodsalicylsäure, $C_6H_3(COOH)(OH)J$, die Stellungen 1.2.4 oder 1.2.6 zukommen. Da sie sich aber mit Alkohol und Salzsäure verestern lässt, ist die zweite Stellung ausgeschlossen.

Das schon erwähnte Anilinsalz schmilzt bei 138°.

0.206 g Sbst.: 0.134 g AgJ.

$C_6H_3J(OH).COOH, C_6H_5.NH_2$. Ber. J 35.66. Gef. J 35.16.

Das Natriumsalz der Säure ist nach dem Liegen über Schwefelsäure wasserfrei.

0.202 g Sbst.: 0.051 g Na_2SO_4.

$C_6H_3J(OH).COONa$. Ber. Na 8.06. Gef. Na 8.19.

Der durch Behandeln der Säure mit Methylalkohol und salzsaurem Gas dargestellte Methylester schmilzt bei 80°.

0.201 g Sbst.: 0.169 g AgJ.

$C_6H_3J(OH).COOCH_3$. Ber. J 45.65. Gef. J 45.43.

Die quantitative Durchführung der Jodirung ergab aus 7 g Salicylsäure eine Ausbeute von etwa 6 g Jodsalicylsäure, sodass nur die

[1]) Ann. d. Chem. **120**, 302.   [2]) Diese Berichte **20**, 3020 [1887].

ungefähre Hälfte des Jodes eingewirkt hatte, während der Rest beim Ansäuern frei wurde.

Die Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Kaliumhypochlorit auf 1 Mol.-Gew. Dikaliumsalicylat führte nach dem Eingiessen in Säure zu einer Fällung, die wieder über das Ammoniumsalz gereinigt wurde. Das hierbei gewonnene, schwer lösliche Ammoniumsalz ergab durch Ansäuern seiner Lösung eine Säure, die schliesslich bei 223° schmolz und sich als eine Dichlor-salicylsäure erwies.

0.196 g Sbst.: 0.269 g AgCl. — 0.201 g Sbst.: 0.2785 g AgCl.

$C_6H_2Cl_2(OH).COOH$. Ber. Cl 34.26. Gef. Cl 33.93, 34.26.

In der Mutterlauge des schwer löslichen Ammoniumsalzes fand sich ein leicht lösliches Salz, dessen Zerlegung zu einer Monochlor-salicylsäure führte. Ihr schliesslicher Schmelzpunkt ist 176°.

0.1975 g Sbst.: 0.165 g AgCl. — 0.212 g Sbst.: 0.1765 g AgCl.

$C_6H_3Cl(OH).COOH$. Ber. Cl 20.55. Gef. Cl 20.65, 20.58.

Diese Monochlorsalicylsäure lässt sich mit Alkohol und Salzsäure nicht verestern, sie hat also die Constitution $C_6H_3(COOH)(OH)Cl$ (1.2.6). Dementsprechend liefert sie nach dem Erhitzen im Einschlussrohr auf 300° *m*-Chlor-phenol, das zwischen 211—213° siedete[1]). Ihr Calciumsalz krystallisirt mit 3 Mol. Wasser. Seine Analyse ergab normale Zusammensetzung. Ihr Methylester wurde aus dem Silbersalz und Jodmethyl dargestellt; er schmilzt bei 50°.

0.198 g Sbst.: 0.1515 g AgCl.

$C_6H_3Cl(OH).COOCH_3$. Ber. Cl 19.01. Gef. Cl 18.91.

Die Dichlorsalicylsäure ist in Wasser schwer löslich, krystallisirt aber leicht aus verdünntem Alkohol. Mit Alkohol und Salzsäure lässt sie sich nicht esterificiren. Im Einschlussrohr mit Salzsäure auf 300° erhitzt, war sie noch unverändert. Deshalb wurde die COO-Gruppe durch Erhitzen mit Aetzkalk abgespalten. Die Ausbeute an Oel betrug hierbei nur 8 pCt. Der Hauptantheil desselben ging bei 203° über, was auf kein bekanntes Dichlorphenol stimmt. Nach dem Lösen in Eisessig, Zusatz stärkster Salpetersäure und Eingiessen in Wasser schied sich Nitro-dichlor-phenol vom schliesslichen Schmelzpunkt 125° aus.

0.1415 g Sbst.: 0.1975 g AgCl.

$C_6H_2Cl_2(NO_2).OH$. Ber. Cl 34.09. Gef. Cl 34.51.

[1]) Ann. d. Chem. 176, 45.

Leider hinderte Substanzmangel die endgültige Entscheidung der Constitutionsfrage dieser Verbindung, die durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid herbeizuführen wäre. Denn hierbei müsste das Dichlorphenol entweder zum bereits bekannten Trichlorphenol oder seinem bisher unbekannten Isomeren führen. In Rücksicht auf den gleichmässigen Verlauf der Chlorirung mit der Bromirung hat aber wohl diese Dichlorsalicylsäure die der vorangehend beschriebenen Dibromsalicylsäure entsprechende Constitution, nämlich $C_6H_2(COOH)^1.(OH)^2.(Cl)_2^{5.6}$, womit ihr Verhalten durchaus übereinstimmt.

Das **Baryumsalz** dieser Dichlorsalicylsäure krystallisirt wasserfrei und ist normal zusammengesetzt. Der aus dem Silbersalz und Jodmethyl gewonnene **Methylester** schmilzt bei 150°.

0.201 g Sbst.: 0.261 g AgCl.

$C_6H_2Cl_2(OH).COOCH_3$. Ber. Cl 32.09. Gef. Cl 32.17.

Ein quantitativer Versuch ergab eine Ausbeute von 77 pCt. Dichlorsalicylsäure und 16 pCt. Monochlorsalicylsäure, während 7 pCt. Salicylsäure unverändert blieben.

Die Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Kaliumhypochlorit auf 1 Mol.-Gew. Dikaliumsalicylat führte zu einem Säuregemisch, das wieder über das Ammoniumsalz gereinigt wurde und wieder aus Monochlor- und Dichlor-Salicylsäure bestand, und zwar waren von Ersterer 20 pCt., von Letzterer 80 pCt. gebildet, sodass hier alle Salicylsäure chlorirt worden war.

Die Einwirkung von 3 Mol.-Gew. Kaliumhypochlorit auf 1 Mol.-Gew. Dikaliumsalicylat lieferte 90 pCt. Dichlor- und 10 pCt. Monochlor-Salicylsäure.

Erst bei Einwirkung von 4 Mol.-Gew. Kaliumhypochlorit trat Abspaltung von COO aus der Salicylsäure ein. Hier ward auch beim Ansäuern einer Probe der Ausgangsmischung Chlor frei, weshalb sie mit Kaliumbisulfit versetzt wurde. Im Niederschlage befand sich dieses Mal ein mit Wasserdämpfen leicht flüchtiger Körper. Er schmolz bei 68° und siedete unzersetzt bei 245°. Danach ist er **Trichlorphenol**[1]).

0.201 g Sbst.: 0.437 g AgCl.

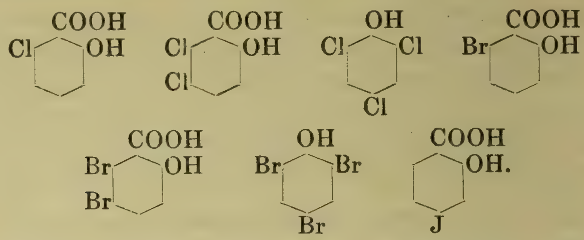
$C_6H_2Cl_3.OH$. Ber. Cl 53.89. Gef. Cl 53.75.

Daneben war reichlich Dichlorsalicylsäure und sehr wenig Monochlorsalicylsäure entstanden. Da Vermehrung des Kaliumhypochlorits nur zur Vergrösserung der Ausbeute an Trichlorphenol führen konnte, waren hiermit die Versuche zur Halogenirung von Salicylsäure mittels Hypohalogeniten beendet. Sie haben ergeben, dass die Einwirkung

---

[1]) Ann. d. Chem. 149, 149.

der drei Kaliumhypohalogenite auf Dikaliumsalicylat zu folgenden halogenirten Körpern führt:



Die Einwirkung von Chlor und Brom verläuft also völlig analog, die des Jods erwarteter Weise nicht nur viel schwächer, sondern unerwarteter Weise auch in anderer Richtung hinsichtlich der Stellungsisomerie.

---

572. K. Auwers und E. Rietz: Ueber Condensation von Pseudophenolen mit Phenolen.

(Eingegangen am 5. October 1905.)

Es ist bereits bei früherer Gelegenheit[1]) kurz darauf hingewiesen worden, dass sich das zur Klasse der Pseudophenole gehörige Dibrom-*p*-oxybenzylbromid ohne Condensationsmittel unter Austritt von Bromwasserstoff mit Phenolen zu Derivaten des Diphenylmethans vereinigen kann. Jedoch wurde bereits bemerkt, dass diese Reaction nach den bis dahin gesammelten Erfahrungen, im Gegensatz zu der analogen Umsetzung von Pseudophenolen mit tertiären Basen von der Art des Dimethylanilins, meist wenig glatt zu verlaufen scheint.

Die Fortsetzung unserer Versuche hat dieses Urtheil im wesentlichen bestätigt.

Erstens setzen sich die Pseudophenole mit Phenolen weit weniger leicht um als mit Dimethylanilin und ähnlichen Basen, denn während bei diesen Körpern die Vereinigung vielfach schon in kalter, verdünnter Lösung augenblicklich stattfindet, ist bei Anwendung von Phenolen starke Concentration und höhere Temperatur zur Einleitung der Reaction erforderlich. Am besten erhitzt man das Gemisch äquimolekularer Mengen der Componenten ohne Zusatz eines Lösungsmittels in einem Bade je nach der Natur des Phenols auf 100—150°, bis die bald reichlich auftretende Entwickelung von Bromwasserstoff auf-

[1]) Diese Berichte 37, 1478 [1904].

gehört hat, und die allmählich dickflüssiger werdende Schmelze erstarrt ist. Bei Verarbeitung von etwa 20 g Substanz pflegt dieser Process ungefähr 8 Stunden zu beanspruchen.

Unter diesen Bedingungen trat in den von uns untersuchten Beispielen regelmässig Umsetzung ein, aber fast ebenso regelmässig erwies sich das Reactionsproduct als ein Gemenge verschiedener Körper, aus dem auch in günstigen Fällen nur mit grossen Verlusten reine Verbindungen isolirt werden konnten.

Es stellte sich nämlich heraus, dass bei dieser Reaction Ortho- und Para-Derivate anscheinend mit ungefähr gleicher Leichtigkeit gebildet werden. Daher entsteht bei Anwendung von Phenolen, die sowohl ortho- wie para-ständige Wasserstoffatome enthalten, ein Gemisch der Ortsisomeren, die wegen der Aehnlichkeit ihrer Eigenschaften bei Versuchen in kleinem Maassstabe kaum völlig von einander getrennt werden können. Dies war z. B. bei unseren Versuchen mit Phenol und *o*-Kresol der Fall.

Zweitens wird der Verlauf der Reaction dadurch verwickelt, dass auch bei Verwendung nur eines Molekulargewichtes Pseudophenol auf ein Molekulargewicht Phenol doch in der Regel neben dem Monoderivat ein Disubstitutionsproduct gebildet wird, wenn das Phenol mehrere ersetzbare Wasserstoffatome besitzt. Die gleichzeitige Bildung von Mono- und Bi-Derivat haben wir beispielsweise beim *p*-Kresol und *p*-Xylenol beobachtet. In solchen Fällen ist indessen die Aufarbeitung der Reactionsgemische leichter, da die entstandenen dreikernigen Verbindungen erheblich schwerer löslich sind als die zweikernigen.

Eine einigermaassen glatte Umsetzung ist nur bei solchen Phenolen zu erwarten, die nur ein Wasserstoffatom in Ortho- oder Para-Stellung enthalten. Thatsächlich wurden aus Pseudocumenol ohne Anwendung besonderer Vorsichtsmaassregeln wenigstens 50 pCt. der theoretischen Ausbeute an Diphenylmethanderivat gewonnen. Dagegen lieferte wider Erwarten das *as. m*-Xylenol ein sehr stark verschmiertes Reactionsproduct, aus dem sich keine einheitliche Substanz herausarbeiten liess.

Wenn sich auch in diesem Falle und manchen anderen durch passende Abänderung der Reactionsbedingungen bessere Ergebnisse erzielen lassen werden, so wird die Methode doch nur selten zu empfehlen sein, sobald es sich um die Darstellung grösserer Mengen der gewünschten Producte handelt. Dagegen werden sich kleine Proben bestimmter Dioxydiphenylmethane, die auf anderen Wegen schwer oder garnicht zu erhalten sind, vielfach mit ihrer Hülfe gewinnen lassen. Auch für die Synthese dreifach hydroxylirter Dibenzylbenzole lässt sich das Verfahren mit Vortheil verwerthen, wenn

man 2 Mol.-Gew. Pseudophenol mit 1 Mol.-Gew. Phenol zur Umsetzung bringt.

Bemerkt sei noch, das Condensationen von Benzylchlorid und ähnlichen Verbindungen mit Phenolen zu Monooxydiphenylmethanen bereits mehrfach ausgeführt worden sind[1]), doch wurde stets ein Condensationsmittel, meist (nach dem Vorbild der Zincke'schen Synthese des Diphenylmethans) Zink in irgendwelcher Form, zugesetzt. Auch bei diesen Verfahren sind nach den vorliegenden Angaben die Ausbeuten meist recht mässig.

Als Belege für die oben gegebenen Ausführungen theilen wir aus einer grösseren Zahl von Versuchen einige mit, die sämmtlich mit dem billigsten und am leichtesten zugänglichen Pseudophenol, dem *m*-*m*-Dibrom-*p*-oxybenzylbromid[2]), angestellt worden sind.

o-Kresol. 16 g des Pseudophenols wurden mit 5 g *o*-Kresol im Oelbade auf etwa 100° erhitzt. Das Reactionsgemisch schmolz unter Entwickelung von Bromwasserstoff zusammen und wurde im Verlauf von ungefähr acht Stunden wieder fest. Das Ende der Reaction erkannte man daran, dass eine herausgenommene Probe in benzolischer Lösung auf Zusatz von Dimethylanilin keinen Niederschlag mehr gab. So lange nämlich noch unzersetztes Pseudophenol vorhanden war, bildete dieses mit dem Dimethylanilin ein in Benzol unlösliches Condensationsproduct. Die Schmelze, eine dunkel gefärbte, halb krystallinische Masse, verrieb man unter gelindem Erwärmen mit möglichst wenig Benzol, bis ein homogenes Krystallpulver entstanden war. Dieses wurde abfiltrirt, mit wenig kaltem Benzol gewaschen und mit reichlichen Mengen Ligroïn mehrfach ausgekocht. Beim Erkalten dieser Auszüge schieden sich weisse Krystallwarzen ab. Der Schmelzpunkt lag unscharf zwischen 101° und 129° und konnte nicht constant erhalten werden. Aus verdünnter Essigsäure erhielt man ein Präparat, das etwas besser, nämlich zwischen 99° und 105°, schmolz, aber auch nicht den Eindruck einer einheitlichen Substanz machte. Da die Analyse auf ein Dibrom-oxy-benzyl-Kresol stimmte, lag vermuthlich ein Gemisch des Ortho- und Para-Derivats vor.

0.1099 g Sbst.: 0.1104 g Ag Br.

$C_{14}H_{12}O_2Br_2$. Ber. Br 43.0. Gef. Br. 42.7.

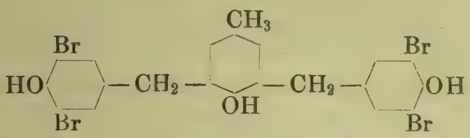
p-Kresol. Der Versuch wurde mit den gleichen Mengen und in derselben Weise durchgeführt.

---

[1]) Vergl. die Literaturangaben in dem Meyer-Jacobson'schen Lehrbuch, II, 2, S. 58; sowie die Arbeiten von M. Bakunin, Barbiero und Altieri, Gazz. chim. 33, I, 495 [1903]; 33, II, 454, 460, 467, 487 [1904].

[2]) Vergl. diese Berichte 36, 1883 [1903].

Beim Verreiben des Productes mit Benzol — Verarbeitung der Mutterlauge vergl. unten — blieben feine Krystalle in reichlicher Menge zurück, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol constant bei 201—203° schmolzen und sich als das Bis-dibrom-oxy-benzyl-*p*-Kresol,



erwiesen.

0.1678 g Sbst.: 0.2435 g CO_2, 0.0402 g H_2O. — 0.1568 g Sbst.: 0.1865 g AgBr.

$C_{21}H_{16}O_3Br_4$. Ber. C 39.6, H 2.4, Br 50.3.
Gef. » 39.6, » 2.7, » 50.6.

Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig; schwer in Benzol; sehr schwer in Ligroïn. Derbe, glänzende Blättchen aus Benzol.

Das Tribenzoat dieses Körpers wurde nach der Schotten-Baumann'schen Methode dargestellt und schied sich nach kurzem Schütteln auf der Maschine als fester, weisser Körper aus. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform; schwerer in Eisessig und krystallisirt aus diesem Mittel in seidenglänzenden Nadeln. Ihr Schmelzpunkt, 201—202°, stimmt mit dem des Phenols überein, doch unterscheidet sie sich von ihm durch ihre Unlöslichkeit in Alkalien.

0.1081 g Sbst.: 0.0856 g AgBr.

$C_{42}H_{28}O_6Br_4$. Ber. Br 33.8. Gef. Br 33.7.

Durch energische Reduction mit Natrium und Alkohol liess sich das vierfach gebromte Phenol in seine Stammsubstanz, das Bis-*p*-oxybenzyl-*p*-kresol überführen.

7 g Substanz wurden zu diesem Zweck in der üblichen Weise mit siedendem, absolutem Alkohol und der dreifachen Menge Natrium behandelt, aber erst nach dreimaliger Wiederholung des Verfahrens war das Reactionsproduct völlig bromfrei.

Lichtbräunliche Nadeln aus verdünnter Essigsäure. Schmp. 212—214°. In der Wärme leicht löslich in Aethyl- und Methyl-Alkohol, Chloroform, Eisessig und Aether; schwer in Benzol und Ligroïn.

0.2136 g Sbst.: 0.6152 g CO_2, 0.1230 g H_2O.

$C_{21}H_{20}O_3$. Ber. C 78.8, H 6.2.
Gef. » 78.5, » 6.4.

Das Triacetat, erhalten durch zweistündiges Kochen mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid, konnte aus sehr wenig Methylalkohol umkrystallisirt werden.

Weisse Nädelchen vom Schmp. 117—118°. Leicht löslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0.1966 g Sbst.: 0.5214 g CO_2, 0.1114 g H_2O.

$C_{27}H_{26}O_6$. Ber. C 72.6, H 5.8.
Gef. » 72.3, » 6.3.

Die benzolische Mutterlauge von dem ursprünglichen Reactionsproduct — s. oben — schied beim Eindunsten eine weisse Substanz aus, die, bevor noch alles Lösungsmittel abgedunstet war, abfiltrirt, dann zuerst mit ganz wenig kaltem Benzol, ein zweites Mal mit einem Gemisch von Benzol und Ligroïn gewaschen und schliesslich auf Thon abgepresst wurde.

Aus Ligroïn schied sich die Verbindung, das Mono-dibrom-oxy-benzyl-*p*-Kresol, in kleinen, weissen Krystallwarzen ab und schmolz nach mehrfachem Umkrystallisiren constant bei 105—106.5°. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig und Benzol; schwer in Ligroïn.

0.1512 g Sbst.: 0.2493 g CO_2, 0.0390 g H_2O. — 0.1397 g Sbst.: 0.1418 g AgBr.

$C_{14}H_{12}O_2Br_2$. Ber. C 45.2, H 3.2, Br 43.0.
Gef. » 45.0, » 2.9, » 43.2.

p-Xylenol. Ein Gemisch von 5 g *p*-Xylenol mit 14.2 g des Pseudophenols wurde ungefähr 8 Stunden auf 120° erhitzt, worauf die Umsetzung vollendet war. Nachdem das Reactionsproduct in derselben Weise wie bei den anderen Versuchen mit Benzol behandelt worden war, krystallisirte man den Rückstand zunächst aus einem Gemisch von Benzol und wenig Ligroïn, dann aus reinem Benzol um.

Das so erhaltene Bis-dibrom-oxy-benzyl-*p*-Xylenol stellte ein weisses Krystallpulver vom Schmp. 205° dar. In der Wärme leicht löslich in Aethyl- und Methyl-Alkohol, Aether und Eisessig; mässig in Benzol; schwer in Ligroïn.

0.1082 g Sbst.: 0.1242 g AgBr.

$C_{22}H_{18}O_3Br_4$. Ber. Br 49.2. Gef. Br 48.8.

Die bei der ersten Krystallisation gewonnene Mutterlauge liess man eindunsten und krystallisirte den Rückstand aus viel Ligroïn unter Zusatz von einigen Tropfen Benzol um, bis der Schmelzpunkt bei 153—155° constant geworden war. Der Körper ist der Analyse zufolge ein Mono-dibrom-oxy-benzyl-*p*-Xylenol. Ob in ihm die Para- oder die Ortho-Verbindung vorliegt, wurde nicht untersucht.

Glänzende, weisse Nadeln. Leicht löslich in kaltem Aether, Eisessig, Aethyl- und Methyl-Alkohol, sowie warmem Benzol; schwer in Ligroïn.

0.0922 g Sbst.: 0.0901 g AgBr.

$C_{15}H_{14}O_2Br_2$. Ber. Br 41.5. Gef. Br 41.6.

Pseudocumenol. 15 g des Pseudophenols wurden mit 5.9 g Pseudocumenol bei etwa 150° condensirt. Die Reaction beanspruchte bis zu ihrer Beendigung wiederum ungefähr acht Stunden. Die dunkel gefärbte Schmelze hinterliess beim Verreiben mit Benzol ein feines Pulver, das nach dem Absaugen und Waschen aus möglichst wenig Benzol, dem man etwas Ligroïn zufügte, mehrfach umkrystallisirt wurde.

Schwach rosa gefärbte Blättchen vom Schmp. 146°. In der Kälte leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform; in der Wärme leicht in Methylalkohol, Eisessig und Benzol; schwer löslich in Ligroïn.

0.1092 g Sbst.: 0.1032 g AgBr.

$C_{16}H_{16}O_2Br_2$. Ber. Br 40.0. Gef. Br 40.2.

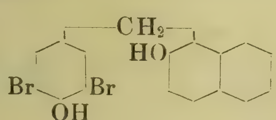
β-Naphtol. Zur Verarbeitung gelangten 3 g Pseudophenol und 1.3 g β-Naphtol. Die Temperatur wurde während der Reaction auf 120—140° gehalten. Das beim Verreiben mit Benzol erhaltene Product liess sich am besten aus Toluol umkrystallisiren.

Röthlich gefärbtes Krystallpulver; in der Kälte leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig; in der Hitze in Benzol, Toluol und Chloroform; sehr schwer in Ligroïn. Schmp. 168—169°.

0.1117 g Sbst.: 0.1041 g AgBr.

$C_{17}H_{12}O_2Br_2$. Ber. Br 39.2. Gef. Br 39.7.

Der Körper ist, wie zu erwarten war, ein Monoderivat, dem man nach Analogien die Formel



ertheilen kann.

Das in üblicher Weise durch Kochen mit Essigsäureanhydrid gewonnene Diacetat dieses Phenols krystallisirt aus Alkohol in glasglänzenden Nädelchen, die bei 159—160° schmelzen. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol; schwerer in Alkohol, Aether, Eisessig und Ligroïn.

0.1411 g Sbst.: 0.1081 g AgBr.

$C_{21}H_{16}O_4Br_2$. Ber. Br 32.5. Gef. Br 32.6.

Greifswald, Chemisches Institut.

573. E. Pinoff: Ueber einige Farben- und Spectral-Reactionen der wichtigsten Zuckerarten.

(Mittheilung aus dem agriculturchem. Labor. der Universität Göttingen.)
(Eingegangen am 1. October 1905.)

Wie meine Untersuchungen über die Tollens'sche Phloroglucin-Salzsäure-Reaction auf Pentosen[1]) gezeigt haben, ensteht, wenn man dieselbe nicht in wässriger, sondern in alkoholischer Lösung ausführt, und, wenn man die Mengenverhältnisse des angewandten Phloroglucins und der Salzsäure berücksichtigt, nicht nur ein Spectralstreifen im Gelb (Pentosenstreifen), sondern man sieht noch zwei andere im Roth und im Blau. Diese Beobachtungen veranlassten mich, auch andere bekannte Spectralreactionen der Zuckerarten näher zu untersuchen, um zu sehen, ob nicht bei Abänderung der Bedingungen und unter Beobachtung der Temperatur, der Mengenverhältnisse der reagirenden Stoffe und der Erhitzungsdauer, diese Reactionen wesentlich andere Resultate liefern.

Zu diesen Reactionen wurden als wichtigste und bekannteste Repräsentanten der verschiedenen Zuckerarten verwandt: Arabinose, Rhamnose, Dextrose, Mannose, Galactose, Lävulose, Sorbose, Rohrzucker, Milchzucker, Maltose und Raffinose.

Hierbei verfolgte ich ferner den Zweck, zu untersuchen, ob und wie weit es möglich ist, diese verschiedenen Zuckerarten in Gemischen zu untersuchen.

A. Reaction mit α-Naphtol.

Zunächst wurde die α-Naphtolreaction von Molisch[2]) und Udranski[3]), die von Luther[4]), Roos[5]) und Treupel[6]) nachgeprüft und bestätigt wurde, untersucht. Dieselbe wird von sämmtlichen Zuckerarten gegeben und besteht, um es kurz zu wiederholen, darin, dass man die zu untersuchenden wässrigen Zuckerlösungen mit einigen Tropfen einer concentrirten, alkoholischen α-Naphtollösung versetzt und concentrirte Schwefelsäure hinzufügt. An der Berührungsfläche der concentrirten Schwefelsäure und der Lösung der Substanz entsteht ein violetter Ring. Mischt man die beiden Lösungen durch Umschütteln, so zeigt die Lösung eine blaue bis rothe Farbe und einen Spectral-

---

[1]) E. Pinoff, diese Berichte 38, 766 [1905].
[2]) Molisch, Sitzungsber. d. Wiener Akademie d. Wissensch. 93 [2], 912.
[3]) Udranski, Zeitschr. f. physiol. Chem. 12, 355, 377.
[4]) Luther, Freiburger Dissertation 1890.
[5]) Roos, Zeitschr. f. physiol. Chem. 15, 513.
[6]) Treupel, Zeitschr. f. physiol. Chem. 16, 47.

streifen zwischen D und E. Beim Unterschichten der Lösung mit concentrirter Schwefelsäure und beim Umschütteln entsteht eine Erwärmung, welche wesentlich für das Zustandekommen der Reaction ist. Da diese Erwärmung, wie schon Luther, Roos und Treupel hervorheben, auf die entstehende Mischfarbe von Einfluss ist, dieselbe jedoch bei dieser Art der Anstellung der Reaction nicht regulirt werden kann, so benutzte ich für meine Versuche, um die Reaction hervorzubringen, als Wärmequelle das Wasserbad.

Ferner führte ich nun diese Reaction unter etwas anderen Bedingungen aus, indem ich nicht eine wässrige Lösung mit concentrirter Schwefelsäure versetzte, sondern ein Gemisch von 750 ccm 96-procentigem Alkohol mit 200 ccm concentrirter Schwefelsäure anwandte. (Dasselbe wird auch bei einigen noch folgenden Reactionen angewandt.)

Die Untersuchungen wurden sämmtlich in Reagensgläsern von ca. 15 cm Länge und $1^1/_2$ cm Durchmesser im Wasserbade von 95—98° ausgeführt, und das Hauptaugenmerk auf die Erhitzungsdauer, sowie die entstehenden Spectralstreifen gelegt.

Um die Lage Letzterer möglichst genau zu bestimmen, habe ich dieselben gemessen. Zu diesem Zweck trug ich (wie es in den Lehrbüchern über Spectralanalyse angegeben ist) in ein Coordinatensystem auf der Abscisse die Eintheilung der Scala des zur Untersuchung dienenden Spectralapparates ab, auf der Ordinate die Wellenlängen des Spectralbandes in $\mu\mu$, stellte die Emissionsspectra verschiedener bekannter Elemente dar, und trug die abgelesenen Scalentheile, sowie ihre von Angström gemessenen Wellenlängen in das Coordinatensystem ein. Hierdurch erhielt ich eine Anzahl von Punkten, durch die ich eine Curve legte. Durch Extrapolation aus derselben stellte ich die Wellenlängen der Absorptionsstreifen der Lösungen fest. Da die Breite eines Absorptionsbandes abhängig ist von der Concentration der Lösung, so nahm ich für die Messungen die Mitte jedes Absorptionsstreifens.

Reaction I mit α-Naphtol.

Bedingungen: 0.05 g Substanz einer jeden der 11 Zuckerarten, 10 ccm Alkohol-Schwefelsäure-Gemisch, 0.2 ccm α-Naphtollösung (5 g α-Naphtol in 100 ccm 96-procentigem Alkohol).

In der Tabelle auf S. 3310 sind die Resultate dieser Versuche verzeichnet. In der ersten Spalte sind die Namen der untersuchten Zuckerart enthalten, in der zweiten die Zeit der Erhitzung in Minuten, welche den Punkt bezeichnet, bei dem die Spectralstreifen sichtbar

werden, in der dritten Spalte die Anzahl der Absorptionsbänder und in der vierten die Wellenlängen derselben in $\mu\mu$ nach Angström.

Zuckerart	Erhitzungsdauer in Minuten	Streifen	Wellenlänge in $\mu\mu$
Arabinose	20	—	—
Rhamnose	20	1	5625
Dextrose	35	1	5325
Mannose	31	1	5325
Galactose	31	1	5325
Lävulose	1	2	5736 u. 5088
Sorbose	1	2	5736 u. 5088
Rohrzucker	1	2	5736 u. 5088
Milchzucker	31	1	5325
Maltose	31	1	5325
Raffinose	1	2	5736 u. 5088

Wie diese Tabelle zeigt, wird die α-Naphtolreaction auch unter den oben genannten Bedingungen von allen Zuckerarten ausser Arabinose, die nur eine schmutzige Grünfärbung und keinen Streifen zeigt, gegeben. Jedoch in zwei Punkten zeigen die Zuckerarten verschiedenes Verhalten:

1. was die Erhitzungsdauer bis zum Eintritt der Reaction betrifft,
2. bezüglich der Spectralstreifen [1]).

Lävulose und Sorbose geben gemäss ihrer leichten Zersetzlichkeit die Reaction schon nach 1 Minute, ebenso Rohrzucker und Raffinose, die ja Lävulose bei der Inversion liefern. Diese vier Zuckerarten zeigen gleiches Verhalten, sowohl bezüglich der Erhitzungsdauer als auch der Absorptionsbänder (2 Streifen im grünen Theil des Spectrums), und sind demnach in Gemischen mit den anderen leicht zu unterscheiden. Dextrose, Mannose, Galactose, Milchzucker und Maltose zeigen ein anderes, aber übereinstimmendes Verhalten, da sie erst nach ca. 30 Minuten reagiren und nur einen Spectralstreifen in der Mitte des Grüns zeigen.

Die erheblichen Unterschiede betreffs der Erhitzungsdauer bis zum Eintritt der Reaction bei den verschiedenen Zuckerarten sind einerseits dem Umstande zuzuschreiben, dass die Zersetzlichkeit der Zuckerarten in alkokolischer Lösung geringer als in wässriger ist, andererseits der Concentration der Schwefelsäure. Letzteres zeigt folgender Versuch, der in verdünnterer Lösung ausgeführt wurde.

[1]) Bei dieser Reaction habe ich auf die Farbe der Lösungen, die ja im innigen Zusammenhange mit den Absorptionsstreifen steht, keine Rücksicht genommen. da die Farben, die Gemische von Roth und Violett sind, schwer definirt und nicht objectiv beurtheilt werden können.

Reaction Ia mit α-Naphtol und weniger Schwefelsäure.

Bedingungen: 0.05 g jeder Zuckerart, 10 ccm 96-procentiger Alkohol, 10 ccm Alkohol-Schwefelsäure-Gemisch, 0.2 ccm α-Naphtollösung.

Zuckerart	Erhitzungsdauer in Minuten	Streifen	Wellenlänge in μμ
Arabinose	30	—	—
Rhamnose	30	—	—
Dextrose	30	—	—
Mannose	30	—	—
Galactose	30	—	—
Lävulose	13	1	5088
Sorbose	30	1	5088
Rohrzucker	15	1	5088
Milchzucker	30	—	—
Maltose	30	—	—
Raffinose	19	1	5088

Wie diese Versuche zeigen, treten die Unterschiede, welche die Zuckerarten bei Reaction I zeigten, hier noch deutlicher hervor, da nur Lävulose, Sorbose, Rohrzucker und Raffinose reagiren, während die anderen Zucker überhaupt keine Reaction zeigen.

Besonders bemerkenswerth ist hierbei, dass die reagirenden Zucker nicht 2 Spectralstreifen, sondern nur den einen liefern. Hieraus folgt, dass die Entstehung von Spectralstreifen auch von der Concentration der Säure abhängig ist. Diese Erscheinung ist dadurch zu erklären, dass die färbende Verbindung, welche den einen hierbei nicht erscheinenden Streifen (Wellenlänge 5736 μμ) giebt, in verdünnterer Säure unbeständig ist. Dies zeigt folgender Versuch: Verdünnt man die bei Reaction I erhaltenen Lösungen von Lävulose, Rohrzucker und Raffinose mit Alkohol, so verschwindet bei jeder der drei Lösungen der Streifen von der Wellenlänge 5736 μμ. Bezüglich der Zeit zeigen Lävulose, Sorbose, Rohrzucker und Raffinose einige Unterschiede untereinander, von denen nur der zwischen Lävulose und Sorbose hervorzuheben ist, weil diese beiden Körper, die sich sonst in ihrem Verhalten und ihrer Constitution so ähnlich sind, bei dieser Reaction grosse Zeitunterschiede aufweisen. (Bei später folgenden Reactionen zeigen Lävulose und Sorbose auch noch andere Unterschiede.)

Die α-Naphtolreaction in dieser Form ist also ein geeignetes Mittel, um nicht allein Lävulose, Sorbose, Rohrzucker und Raffinose in Gemischen mit den übrigen zu erkennen, sondern es ist in einigen Fällen auch möglich, diese vier Zuckerarten einzeln zu unterscheiden.

B. Reactionen der Zucker mit β-Naphtol.

Aehnlich dem α-Naphtol vermag auch das β-Naphtol unter gleichen Bedingungen Farben- resp. Spectral-Reactionen mit verschiedenen Zuckerarten zu geben. Führt man die Reaction mit β-Naphtol in derselben Weise aus, wie es Udranski mit α-Naphtol gethan hat, nämlich in wässriger Lösung, so erhält man weder eine Farben- noch Spectral-Reaction. Dies war auch der Grund, warum man eine Reaction mit β-Naphtol noch nicht beobachtet hat. Bedient man sich jedoch als Lösungsmittel des Alkohols und fügt das bei den vorhergehenden Reactionen benutzte Alkohol-Schwefelsäure-Gemisch hinzu, so gelangt man je nach dem Verdünnungsgrad zu einer Farben- resp. Spectral-Reaction.

Auch bei dieser Untersuchung bediente ich mich der 11 Zuckerarten und stellte die Reaction unter folgenden Bedingungen an.

Reaction II mit β Naphtol.

Bedingungen: 0.05 g jeder Zuckerart, 10 ccm Alkohol-Schwefelsäure-Gemisch, 10 ccm Alkohol, 96-procentig, 0.2 ccm 5-procentige β-Naphtollösung.

Die Lösungen wurden im Wasserbade von 95—98° erwärmt.

Die Resultate der Untersuchungen sind in folgender Tabelle wiedergegeben:

Zuckerart	Erhitzungsdauer in Minuten	Farbe der Lösung
Arabinose	45	keine Reaction
Rhamnose	45	keine Reaction
Dextrose	45	keine Reaction
Mannose	45	keine Reaction
Galactose	45	keine Reaction
Lävulose	25	rothbraun
Sorbose	25	gelbgrün
Rohrzucker	45	keine Reaction
Milchzucker	45	keine Reaction
Maltose	45	keine Reaction
Raffinose	45	keine Reaction

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass nur Lävulose und Sorbose mit β-Naphtol reagiren. Es ist also mit Hülfe des β-Naphtols möglich, Lävulose und Sorbose auch in Gemischen zu entdecken.

Auf den ersten Blick scheint es vielleicht unerklärlich, warum Rohrzucker und Raffinose, die beim Behandeln mit verdünnten Säuren so leicht Lävulose liefern, unter den obigen Bedingungen nicht reagiren. Deswegen wurden in dieser Richtung Versuche angestellt.

Ich erwärmte unter denselben Bedingungen, wie oben, Rohrzucker 30 Minuten auf dem Wasserbade ohne Zusatz von β-Naphtol. Hierauf setzte ich, nachdem die Säure mit Natronlauge vorsichtig neutralisirt war, Fehling'sche Lösung hinzu und kochte auf freier Flamme 2 Minuten. Es trat auch nicht die geringste Ausscheidung von Kupferoxydul ein. Hierdurch ist also bewiesen, dass unter den erwähnten Bedingungen Rohrzucker von Schwefelsäure in alkoholischer Lösung nicht einmal in geringem Maasse invertirt wird. (Ein Parallelversuch in wässriger Lösung ergab natürlich starke Ausscheidung von Kupferoxydul.) Die Unterscheidung der Lävulose und Sorbose von den übrigen Zuckerarten wird also 1. durch die Anwendung von Alkohol, 2. durch die Concentration der Säure bewirkt. Letzteres zeigt folgender Versuch, der in concentrirterer Lösung ausgeführt wurde, ohne Zugabe von Alkohol nur mit dem Alkohol-Schwefelsäure-Gemisch, also in stärker saurer Lösung noch deutlicher.

Reaction IIa.

Bedingungen: 0.05 g jeder Zuckerart, 10 ccm Alkohol-Schwefelsäure-Gemisch, 0.2 ccm 5-procentige β-Naphtollösung.

Zuckerart	Erhitzungsdauer in Minuten	Farbe	Wellenlänge in $\mu\mu$
Arabinose	15	—	—
Rhamnose	15	—	—
Dextrose	15	—	—
Mannose	15	—	—
Galactose	15	—	—
Lävulose	4	rothbraun	5050
Sorbose	4	gelb	—
Rohrzucker	4	rothbraun	5050
Milchzucker	15	—	—
Maltose	15	—	—
Raffinose	4	rothbraun	5050

Dieser Versuch zeigt, dass bei Anwendung concentrirterer Säure die Reaction einerseits schneller verläuft, andererseits die Resultate von den bei Reaction II erhaltenen sich wesentlich unterscheiden. Es reagiren nämlich, indem sich die Lösungen färben, nicht nur Lävulose und Sorbose wie bei Reaction II, sondern auch Rohrzucker und Raffinose. Ferner zeigen Lävulose, Rohrzucker und Raffinose auch einen Absorptionsstreifen im Blau. Wie schon bei Reaction I, zeigt Sorbose auch hier ein ganz anderes Verhalten als Lävulose, da sie nur eine Färbung, aber keinen Spectralstreifen ergiebt.

C. Reaction der Zuckerarten mit Resorcin in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung.

Wie bereits Seliwanoff[1]) fand, reagiren Lävulose, Rohrzucker und Raffinose mit Resorcin in salzsaurer Lösung, indem sie eine starke Rothfärbung und einen Spectralstreifen im Blau zeigen.

Wendet man an Stelle von wässriger Salzsäure das Alkohol-Schwefelsäure-Gemisch an, so gelangt man zu wesentlich anderen Resultaten.

Reaction III mit Resorcin.

Bedingungen: 0.05 g jeder Zuckerart, 5 ccm Alkohol-Schwefelsäure-Gemisch, 5 ccm Alkohol, 96-procentig, 0.2 ccm 5-procentige Resorcinlösung.

Im Wasserbade von 95—98° erhitzt.

Zuckerart	Erhitzungs-dauer in Minuten	Wellen-länge in $\mu\mu$
Arabinose	35	—
Rhamnose	35	—
Dextrose	32	4875
Mannose	35	—
Galactose	35	—
Lävulose	1	4875
Sorbose	1	4875
Rohrzucker	1	4875
Milchzucker	32	4875
Maltose	32	4875
Raffinose	1	4875

Wie diese Versuche zeigen, reagiren Lävulose, Sorbose, Rohrzucker und Raffinose schon nach einer Minute. Die Lösung nimmt eine dunkelrothe Farbe an und zeigt ein breites Absorptionsband, ähnlich wie bei der Seliwanoff'schen Probe. Ausserdem jedoch findet Beschattung des grünen Theiles des Spectrums statt, was bei der Seliwanoff'schen Probe nicht der Fall ist. Nach halbstündigem Erhitzen reagiren auch noch Dextrose, Milchzucker und Maltose. Hierdurch ist also die Möglichkeit gegeben, in vielen Fällen die drei letztgenannten Zuckerarten in Gemischen zu unterscheiden.

Aus allen bisher beschriebenen Untersuchungen geht hervor, dass die Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel für die Reactionen der Zuckerarten mit Phenolen ein Mittel ist, um die Reactionsgeschwindigkeit zu verringern. Hierdurch ist es gelungen, durch genaue Beobachtung der Zeit, bei welcher die Reactionen eintreten, verschiedene

[1]) Diese Berichte 20, 181 [1887].

Zuckerarten in Gemischen mit anderen zu unterscheiden. Handelt es sich um nur eine Zuckerart, so ist es auf Grund der erwähnten Reactionen möglich, die Zuckerart genau zu identificiren; liegen jedoch Gemische verschiedener Zucker vor, so ist es wenigstens möglich, gewisse Gruppen zu unterscheiden.

Trotz vieler Versuche, charakteristischere Reactionen für einige Zucker zu finden, wenn dieselben mit anderen gleichzeitig vorkommen, ist dies nicht gelungen. Der Grund hierfür liegt in dem allzu gleichmässigen Verhalten der verschiedenen Zuckerarten gegen Mineralsäuren, die für das Zustandekommen der Phenolreactionen unumgänglich nöthig sind. Mineralsäuren nämlich zersetzen die Zuckerarten zu leicht und führen die eine in die andere über, wie es z. B. bei Rohrzucker und Raffinose der Fall ist, die Lävulose liefern, sodass stets Lävulose, Rohrzucker und Raffinose gleichzeitig reagiren (vergl. Reaction Ia, IIa und III).

Da es unmöglich ist, die einzelnen Zuckerarten in ähnlicher Weise wie bei der qualitativen Analyse anorganischer Stoffe in Verbindungen abzuscheiden, so versuchte ich, die leichter zersetzlichen Körper durch langes Erhitzen mittels der erwähnten Phenole aus Gemischen fortzuschaffen, um dann auf die übrig bleibenden, weniger zersetzlichen zu prüfen. Dies ist allerdings nicht ausgeschlossen, wenn man lange genug erhitzt und dann die stark gefärbten Lösungen durch Kochen mit Thierkohle entfärbt, jedoch werden hierbei die anderen Zuckerarten auch angegriffen, wodurch die Unterscheidung unsicher wird.

Hieraus folgt, dass man mittelst der oben beschriebenen Reactionen wohl auf leichte Weise die verschiedenen Zuckerarten erkennen kann, wenn keine Gemische vorliegt. Sind jedoch mehrere Zuckerarten vorhanden, so lässt sich nur die Anwesenheit gewisser Gruppen nachweisen. Wenn auch diese Eigenschaften obiger Reactionen in den meisten Fällen genügen werden, da doch höchst selten eine grosse Anzahl von Zuckern in Gemischen vorliegt, so unternahm ich es doch, auf einem anderen Wege zu versuchen, charakteristische Reactionen für einige Zuckerarten zu finden. Ich benutzte hierzu die Eigenschaft der Zucker, Metallsalzlösungen unter eigener Zersetzung zu reduciren. Während man bis jetzt nur Versuche gemacht hat mit stark alkalischen Lösungen der Metallsalze, wie z. B. der Fehling'schen Lösung, stellte ich Versuche mit neutralen Salzlösungen an, um eine allzu schnelle Zersetzung der Zuckerarten zu vermeiden.

D. Versuche mit Metallsalzlösungen.

Die Versuche wurden wie bei den beschriebenen Reactionen in Reagensgläsern ausgeführt und die Proben im Wasserbade von 95—98° erhitzt. Das Hauptaugenmerk wurde auf die Erhitzungsdauer gerichtet.

a) Verhalten der Zuckerarten gegen 10-procentige Eisenchloridlösung.

Bei Anwendung von 0.05 g jeder Zuckerart und 10 ccm 10-procentiger Eisenchloridlösung geben alle Zuckerarten einen gelben Niederschlag innerhalb von 20 Minuten — die leichter zersetzlichen schon einige Minuten früher. Das Ausscheidungsproduct hat keine constante Zusammensetzung, es enthält Eisen und organische Substanz und ist für eine Reaction auf Zucker nicht verwendbar. Es findet nur Erwähnung, weil Rohrzucker und Raffinose — im Gegensatz zu ihrem sonstigen Verhalten gegenüber neutralen Metallsalzlösungen — auf Eisenchloridlösung reducirend wirken. 10-procentige Lösungen von Ferrocyankalium und Ferricyankalium, sowie 5-procentige Bleiacetatlösung werden von allen Zuckerarten, ausser Raffinose und Rohrzucker, reducirt.

Brauchbar für charakteristische Reactionen der Zuckerarten in Gemischen erwiesen sich nur Kaliumbichromat mit Ammoniumchloridlösung und Ammoniummolybdatlösung.

b. Reaction IV mit Kaliumbichromat und Ammoniumchloridlösung.

Bedingungen: 0.1 g jeder der 11 Zuckerarten, 5 ccm 5-procentige Kaliumbichromatlösung, 5 ccm 5-procentige Ammoniumchloridlösung.

Die Untersuchungen wurden im Wasserbade von 95—98° ausgeführt. Erhitzungsdauer ½ Stunde.

Bei dieser Reaction reagiren nur Sorbose und Lävulose[1]), indem ein gelber Niederschlag entsteht. Bei Sorbose tritt die Reaction nach 12 Minuten ein, bei Lävulose dagegen erst nach 20 Minuten. Es ist durch diese Reaction möglich, ganz einwandsfrei Sorbose und Lävulose in Gemischen zu erkennen, und es ist sogar möglich zu unterscheiden, ob Sorbose oder Lävulose vorhanden ist.

Der sich bildende Niederschlag stellt in getrocknetem Zustande ein braunes, amorphes Pulver dar, das sich in Essigsäure nach längerem Kochen mit dunkelgrüner Farbe löst. Diese Lösung zeigt 2 Spectralstreifen, einen ganz dünnen im Roth und einen breiten, der einen Theil des Gelbs und des Grüns bedeckt. Der Niederschlag enthält ca. 50 pCt. organische Substanz. Die Annahme, dass vielleicht eine Verbindung von Chrom mit Lävulose resp. Sorbose vorliegt, hat sich nicht bewahrheitet, da sich aus diesem Niederschlag durch Fällen des Chroms mit Schwefelammonium keine Spur Lävulose resp. Sor-

[1]) Arabinose, Rhamnose, Dextrose, Mannose, Galactose, Rohrzucker, Milchzucker, Maltose und Raffinose bleiben unverändert.

bose isoliren liess. Zur quantitativen Analyse der Lävulose oder Sorbose eignet sich diese Reaction leider nicht, da die Menge des ausgeschiedenen Chroms im Verhältniss zur angewandten Zuckermenge zu gering ist. Bei Anwendung von 0.1 g Sorbose ergaben sich nach dem Veraschen des Niederschlages und nach dem Glühen nur 7 Milligramm Chromoxyd. Wohl scheidet sich, wenn man länger als $^1/_2$ Stunde erhitzt, ein bedeutenderer Niederschlag aus, jedoch darf man die Erhitzungsdauer nicht weiter als 40 Minuten ausdehnen, weil sonst auch bei Arabinose eine geringe Abscheidung eintritt.

Jedenfalls eignet sich die Reaction vorzüglich zur Diagnose von Sorbose und Lävulose, wenn man die oben beschriebenen Bedingungen genau einhält. Sehr viele Versuche haben ergeben, dass man stets zu denselben Resultaten gelangt, denn es tritt jedesmal zur angegebenen Zeit die Ausscheidung des Niederschlages bei Sorbose sowohl wie bei Lävulose ein.

c. Reaction V mit Ammoniummolybdatlösung.

Bedingungen: 0.1 g jeder Zuckerart, 10 ccm 4-procentige Ammoniummolybdatlösung, 10 ccm Wasser, 0.2 ccm Eisessig.

Die Lösungen wurden im Wasserbade von 95—98° erhitzt.

Nach 3 Minuten schon giebt Lävulose eine schöne Blaufärbung, während die Lösungen der anderen Zuckerarten vollkommen farblos bleiben. Erst nach einer halben Stunde färben sich die Lösungen von Arabinose, Rhamnose, Galactose, Mannose, Sorbose schwach grünlich (nicht blau). Diese grossen Zeitunterschiede zeigen, wie leicht man auf diese Weise Lävulose, die man ja bis jetzt in Gemischen mit anderen Zuckerarten nicht eindeutig bestimmen konnte, nachzuweisen vermag. Es ist auch möglich, wenn nur sehr wenig Lävulose vorhanden ist, genaue Resultate zu erzielen, indem man etwas länger erhitzt, um eine starke Blaufärbung zu erhalten. Hat man z. B. von der zu untersuchenden Substanz weniger genommen, als 0.1 g Lävulose entspricht, so kann man 10—25 Minuten erhitzen; tritt dann eine Blaufärbung auf, so darf man mit Sicherheit auf Lävulose schliessen.

Da die Stärke der Blaufärbung abhängig ist von der Menge der angewandten Lävulose, so liesse sich vielleicht eine colorimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung der Lävulose in Gemischen darauf gründen. Erwähnt sei hier noch, dass die meisten Zuckerarten Molybdänlösung, die mit einer Mineralsäure versetzt ist, beim Erhitzen blau färben. Deshalb ist auf's peinlichste darauf zu achten, dass sich in der zu untersuchenden Lösung keine Spur freier Mineralsäure befindet. Es ist deshalb, wenn keine festen Substanzen vorliegen, die Lösung vor Anstellung der Reaction zu neutralisiren.

Ferner muss man darauf achten, dass das Gesammtvolumen der zur Untersuchung gelangenden Lösungen nicht mehr als 10 ccm beträgt, weil sonst die Gesammtconcentration der für die Versuche nöthigen Molybdänlösung und Essigsäure geringer wird und so die Reaction später als vorgeschrieben eintreten würde.

Die Bedingungen wären also bei Anwendung lävulosehaltiger Lösungen folgende:

10 ccm Zuckerlösung, enthaltend ca. 0 1 g Zucker, 10 ccm 4-procentige Ammoniummolybdatlösung, 0.2 ccm Eisessig.

Aus dem Verhalten der Zuckerarten gegenüber Ammoniummolybdatlösung geht hervor, dass bei Anwesenheit von Essigsäure[1]) nur Lävulose innerhalb der vorgeschriebenen Zeit reagirt. Somit ist diese Reaction ein sicheres Mittel, um Lävulose in Gemengen mit anderen Zuckerarten einwandsfrei zu erkennen.

---

574. Edmund Knecht und Eva Hibbert: Das Titantrichlorid in der volumetrischen Analyse.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. October 1905.)

Wir haben in einer früheren Mittheilung[2]) darauf aufmerksam gemacht, dass sich das Titantrichlorid zur volumetrischen Bestimmung von Ferri-Verbindungen, sowie von Azo-, Nitroso- und Nitro-Körpern eignet. Die beschriebenen Methoden haben sich besonders bei Azofarbstoffen auch anderweitig bewährt, indem sich an die angeführten Beispiele noch eine Anzahl anderer anreihten. Ausserdem fanden wir, dass sich die Methode zur quantitativen Bestimmung von auf Baumwolle gefärbten, directen Azofarbstoffen[3]) verwenden lässt, wobei hinreichend genaue Resultate erhalten werden.

Es ist uns nun ferner gelungen, die stark reducirende Wirkung des Titantrichlorids zur volumetrischen Bestimmung anderer Körper, besonders gefärbter, organischer Verbindungen, welche farblose Leukokörper bilden, zu verwenden. Bei solchen Körpern tritt bekanntlich

---

[1]) Anstatt Essigsäure kann man auch Borsäure verwenden, wodurch man zu denselben Resultaten gelangt. Dagegen verhindert Oxalsäure die Reaction vollkommen. Es zeigt sich bei Anwendung von 0.1 g Lävulose, 10 ccm 4-procentiger Ammoniummolybdatlösung, 5 ccm Wasser, 5 ccm $^n/_1$-Oxalsäure nach einstündigem Erhitzen keine Reaction.

[2]) Diese Berichte 36, 1549 [1903].

[3]) Journ. Soc. Dyers and Colourists 1904, 3.

in der Regel die Bildung der farblosen Leukoverbindung durch Addition von zwei Atomen Wasserstoff zum Molekül ein. Der Farbstoff wirkt bei den Titrationen als sein eigener Indicator, indem das Farbloswerden der Lösung das Ende der Reaction anzeigt. Jedoch muss zur Erzielung genauer Resultate, wegen der leichten Oxydirbarkeit der Leukoverbindungen, in jedem Falle unter Luftabschluss gearbeitet werden. Auch anorganische Körper kamen in den Bereich unserer Untersuchungen, und es gelang uns, davon einige mittels des genannten Reagens mit Genauigkeit zu bestimmen. Wir geben im Folgenden eine Schilderung der ausgearbeiteten Methoden nebst Beleganalysen.

Bestimmung von Farbstoffen, welche farblose Leukoverbindungen liefern.

Indigo. In der ersten Abhandlung erwähnten wir in einer Fussnote[1]), dass wir mit krystallisirtem Indigo Resultate erhalten hatten, welche auf die Verwendung des Trichlorids zur quantitativen Bestimmung dieses Farbstoffs schliessen liessen. Weitere Versuche ergaben, dass wenn man reines Indigotin sulfonirt und die mit Wasser verdünnte Disulfosäure nach Zusatz eines Ueberschusses von Seignettesalz[2]) im Kohlensäurestrom mit eingestellter Titantrichloridlösung titrirt, eine sehr scharfe Endreaction zu constatiren ist, indem das Blau plötzlich in Orangegelb umschlägt und dabei Resultate erhalten werden, welche mit der Theorie übereinstimmen.

Zur Prüfung der Methode wurde 1 g reines Indigotin[3]) mittels 5 ccm concentrirter Schwefelsäure während einer Stunde bei 90—95° sulfonirt, das Product in Wasser gegossen und die Lösung auf 500 ccm verdünnt. Von dieser Lösung wurden 50 ccm in einen Erlenmeyer-Kolben gegeben und mit 25 ccm einer 20-procentigen Seignettesalzlösung versetzt. In den Hals des Kolbens passt ein dreifach durchbohrter Kautschukpfropfen, in welchem eine Durchbohrung zum Einleiten eines regelmässigen Kohlensäurestromes, eine zweite als Ablass für das überschüssige Gas und die dritte zur

[1]) loc. cit. 1555.

[2]) Eine scharfe Endreaction erhält man nur, wenn man in weinsaurer Lösung arbeitet. Ohne Zusatz von Seignettesalz nimmt die Lösung beim Versetzen mit Trichlorid allmählich eine grüne Färbung an, welche nur langsam und nach Zusatz eines bedeutenden Ueberschusses des Reductionsmittel verschwindet.

[3]) Das zu den Versuchen verwendete Indigotin verdanken wir der Güte der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik. Dasselbe enthielt nach Aussage dieser Firma 99.5 pCt. Indigotin und 0.2 pCt. Asche. Ein anderes Präparat, das wir aus gereinigtem Indigotin durch Umkrystallisiren aus siedendem Nitrobenzol und durch nachträgliches Waschen mit Alkohol und Aether weiter reinigten, gab dasselbe Resultat.

Einführung des mit der Titantrichlorid-Burette verbundenen Glasröhrchens dient. Die Indigolösung wird zuerst zum Kochen erhitzt und nachdem die Luft durch Kohlensäure verdrängt ist, wird mit der eingestellten Titanlösung titrirt, bis das Blau in Gelb umschlägt.

Titer der Titanlösung: 1 ccm = 0.001557 g Fe, 50 ccm Indigolösung verbrauchten 27.3 ccm = 0.09943 g Indigotin = 99.43 pCt.

Das aus siedendem Nitrobenzol krystallisirte Präparat ergab nach derselben Methode 99.40 pCt. Indigotin.

Für hochgrädige, natürliche Indigosorten lässt sich diese Methode verwenden, jedoch ist sie für mindere Qualitäten, wie Kurpah- und Feigen Indigo, in Folge der Undeutlichkeit der Endreaction unbrauchbar. Neulich hat aber Grossmann[1]) den Vorschlag gemacht, aus Lösungen von natürlichem Indigo in concentrirter Schwefelsäure nach dem Verdünnen sämmtliche Verunreinigungen durch Neutralisiren mit Calciumcarbonat zu entfernen, und indem wir uns dieses Verfahrens bedienten, gelang es uns, selbst bei sehr unreinen Indigosorten, bei der Titration absolut scharfe Endreactionen zu erhalten.

Folgende Beispiele geben einen Vergleich der nach verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate, wobei zu bemerken ist, dass bei den titrimetrischen Bestimmungen eine vorherige Reinigung nach dem Grossmann'schen Verfahren vorgenommen wurde:

Indigosorte	mittels $TiCl_3$	mittels $KMnO_4$ (nach Rawson)	gravimetrische Best. (nach Möhlau und Zimmermann)[2])
Bengal I	59.08 pCt.	59.14 pCt.	58.5 pCt.
Bengal II	55.97 »	56.00 »	57.0 »
Kurpah	35.32 »	— »	36.0 »
Feigen	32.61 »	32.47 »	33.5 »

Die Titantrichloridmethode ist in der Ausführung schneller als die gravimetrische und die Endreaction ist schärfer, als bei der Permanganatmethode. Bei künstlichen Indigosorten, welche den von Möhlau und Zimmermann erwähnten roth gefärbten Körper[3]) enthalten, giebt die Methode zu hohe Resultate, da der rothe Körper ebenfalls eine Leukoverbindung eingeht. Jedoch ist diese Verunreinigung in den neueren Producten nur in verhältnissmässig kleinen Mengen vorhanden; in einigen Mustern war sie nicht qualitativ nachweisbar.

Eosin A. Der Farbstoff wurde durch Umkrystallisiren des Natriumsalzes aus verdünntem Alkohol in prachtvollen, rothen Nadeln erhalten.

---

[1]) Journ. Soc. chem. Ind. 1905.

[2]) Zeitschr. für Farben- und Textil-Chem. 1903, 189.

[3]) loc. cit.

Eine Natriumbestimmung ergab:

$C_{20}H_6O_5Br_4Na_2 + 10H_2O$. Ber. Na 5.29. Gef. Na 5.39.

Der Gang der Analyse ist folgender:

1 g Farbstoff wird in Wasser gelöst und die Lösung auf 250 ccm eingestellt. 50 ccm dieser Lösung werden mit 25 ccm einer 20-procentigen Seignettesalzlösung und 50 ccm Alkohol [1]) versetzt und wie bei Indigo bis zur Entfärbung mit Titantrichlorid titrirt.

Verbraucht 15.5 ccm $TiCl_3$ (1 ccm $TiCl_3$ = 0.001660 g Fe) und da 689.6 Eosin = 112 Fe, so ergiebt sich:

Farbstoff	79.21 pCt.	
Krystallwasser bei 150°	20.50 »	Ber. für $10H_2O$ 20.70 pCt.
	99.71 pCt.	

Rhodamin B. Die Base, welche zur Analyse diente, stellte prachtvoll metallisch glänzende, roth durchscheinende, würfelförmige Krystalle dar.

Eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ergab:

$C_{28}H_{31}N_2O_3 + 4H_2O$. Ber. N 5.45. Gef. N 5.16.

Die Titration erfolgte wie bei Eosin A, mit dem Unterschiede, dass die Base zuerst in Säure gelöst wurde.

1 g Rhodaminbase in 250 ccm Wasser. Davon verbrauchten 50 ccm 26.95 ccm $TiCl_3$ (1 ccm $TiCl_3$ = 0.001645 g Fe), und da 443 der Base = 112 Fe, so ergiebt sich:

Farbstoff	86.87 pCt.	
Krystallwasser . . .	13.20 »	Ber. für $C_{28}H_{31}N_2O_3 + 4H_2O$ 13.90 pCt.
	100.07 pCt.	

Die Farbe der Rhodaminlösung ist eine so intensive, dass eine sichtbare Abnahme der Intensität erst nach Zusatz von über neun Zehnteln der zur Reduction nöthigen $TiCl_3$-Menge eintritt. Nach dem Verschwinden der Rosafärbung hinterblieb eine schwache, gelbe Fluorescenz (vielleicht durch die Gegenwart einer Spur Fluoran bedingt), welche durch Ueberschuss des Reagens nicht entfernt wurde. Bei Handelsmustern ist diese Fluorescenz mitunter sehr intensiv.

Pararosanilin-chlorhydrat. Das Chlorhydrat wurde aus der chemisch reinen Base dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

$C_{19}H_{18}N_3Cl + 4H_2O$. Ber. N 10.62. Gef. N 10.78.

1 g Farbstoff wurde in Wasser gelöst und die Lösung auf 500 ccm gebracht. 50 ccm dieser Lösung wurden mit 25 ccm Seignettesalzlösung

[1]) Der Zusatz von Alkohol ist nur bei den Eosinen und Rhodaminen nöthig. Ohne diesen Zusatz trübt sich die Lösung beim Titriren, wahrscheinlich in Folge einer Ausscheidung der Leukoverbindung, und die Endreaction ist dann unscharf.

(20 pCt.) versetzt, zum Kochen erhitzt und im Kohlensäurestrom mit $TiCl_3$ titrirt.

Verbraucht 17.35 ccm $TiCl_3$ (1 ccm $TiCl_3$ = 0.001622 g Fe), und da 323.5 Pararosanilinchlorhydrat = 112 Fe, so ergiebt sich:

Farbstoff	81.28 pCt.	
Krystallwasser . . .	18.60 »	Ber. für $C_{19}H_{18}N_3Cl + 4 H_2O$ 18.20 pCt.
	99.88 pCt.	

Pararosanilin-trisulfosäure. 1 g des im vorigen Beispiele erwähnten Pararosanilinchlorhydrats wurde mit rauchender Schwefelsäure bei 30—40° sulfonirt und die erhaltene Sulfosäure mit Wasser auf 500 ccm verdünnt. Die Titration geschah genau wie vorher und ergab 81.38 pCt. Farbstoff als Pararosanilinchlorhydrat berechnet.

Malachitgrün. Zur Analyse diente das durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte Oxalat.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

$2 C_{23}H_{24}N_2 + 3 C_2H_2O_4 + 2 H_2O$. Ber. N 6.04. Gef. N 5.85.

1 g Farbstoff wurde in Wasser gelöst und die Lösung auf 250 ccm gebracht. 50 ccm hiervon, mit Seignettesalz versetzt, verbrauchten zur dauernden Entfärbung[1]) 29.0 ccm $TiCl_3$ (1 ccm $TiCl_3$ = 0.001612 g Fe), und da 926 Malachitgrün = 224 Fe, so ergiebt sich:

Farbstoff . .	96.55 pCt.	
Krystallwasser	3.40 »	Ber. für $2 C_{23}H_{24}N_2 + 3 C_2H_2O_4 + 2 H_2O$ 3.70 pCt.
	99.95 pCt.	

Ein anderes, bei 100° getrocknetes Präparat ergab 99.71 pCt. Farbstoff.

Krystallviolett. Der Farbstoff wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

$C_{25}H_{30}N_3Cl + 9 H_2O$. Ber. N 7.37. Gef. N 7.22.

Die Bestimmung des Farbstoffs erfolgte genau wie beim Pararosanilin und ergab:

Farbstoff	71.67 pCt.	
Krystallwasser[2]) . .	28.45 »	Ber. für $C_{25}H_{30}N_3Cl + 9 H_2O$ 28.44 pCt.
	100.12 pCt.	

---

[1]) Beim Titriren in der Kohlensäureatmosphäre verschwindet die grüne Farbe nach Zusatz der ersten 3—4 ccm $TiCl_3$, kommt aber in einigen Secunden wieder zum Vorschein. Dieses Phänomen wiederholt sich bei weiteren Zusätzen, bis die Reduction vollständig ist und die Entfärbung eine bleibende wird.

[2]) Schultz und Julius (Tabell. Uebers. d. künstl. org. Farbst. 1903) geben für diesen Farbstoff 8 Mol. Krystallwasser an. Indessen scheint dieser Farbstoff sein Krystallwasser langsam abzugeben, sodass man je nach dem Alter des Präparats verschiedene Resultate erhält. So enthielt ein vor etwa zwei Jahren von uns umkrystallisirtes Product nur noch 7 Mol. Wasser, während ein schön krystallisirtes Präparat, welches über 10 Jahre in der Sammlung aufbewahrt worden war, noch weniger enthielt.

Tolusafranin. Die quantitative Reduction des Phenosafranins zu der entsprechenden Leukoverbindung wurde schon von Nietzki[1]) mittels Zinnchlorürlösung ausgeführt. Das von uns verwendete Tolusafranin, welches wir der Güte des Hrn. T. Sandmeyer verdanken, bildete grosse, nadelförmige Krystalle.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

$C_{21}H_{21}N_4Cl + 3^1/_2 H_2O$. Ber. N 13.09. Gef. N 13.05, 13.17.

1 g Tolusafranin wurde in Wasser gelöst und die Lösung auf 250 ccm gebracht. Von diesen wurden 25 ccm mit 25 ccm einer gesättigten Lösung von Natriumbitartrat[2]) versetzt und wie gewöhnlich im Kohlensäurestrom titrirt.

Verbraucht 17.05 ccm $TiCl_3$ (1 ccm $TiCl_3$ = 0.001557 g Fe). Da nun 364.5 Tolusafranin = 112 Fe, so berechnet sich daraus:

Farbstoff	86.39 pCt.	
Krystallwasser . .	13.80 »	Ber. für $C_{21}H_{21}N_4Cl + 3^1/_2 H_2O$ 14.77 pCt.
	100.19 pCt.	

Indoïn. Dieser Farbstoff, der bekanntlich durch Kuppeln von diazotirtem Safranin mit β-Naphtol erhalten wird, bot deshalb Interesse, weil bei der Reduction zwei Chromophore successive angegriffen werden. Von diesen wird zuerst die Azogruppe zerstört, worauf durch weiteren Zusatz des Reductionsmittels das regenerirte Safranin entfärbt wird. Ein krystallisirtes Product, welches wir ebenfalls der Güte des Hrn. T. Sandmeyer verdanken, ergab:

Ber. N 12.05. Gef. N 12.28.

Krystallwasser	10.30
Farbstoff	89.42
	99.72

Methylenblau. Die Bestimmung dieses Farbstoffs mittels Titantrichlorid wurde schon von dem Einen von uns beschrieben[3]) und bietet keine Schwierigkeiten, indem die Reduction genau wie beim Krystallviolett verläuft. Der Vollständigkeit halber mögen die erhaltenen Zahlen hier angeführt werden:

Farbstoff	95.96 pCt.
Krystallwasser	4.00 »
	99.96 pCt.

[1]) Chemie d. org. Farbst., 4. Aufl., S. 226.

[2]) Mit Seignettesalz erhielten wir jedesmal zu hohe (um 7—8 pCt.) Resultate, was scheinbar auf die alkalische Reaction der mit einem grossen Ueberschuss des Salzes versetzten Flüssigkeit zurückzuführen ist. Die Anwendung von Bitartrat hat ausserdem den Vortheil, dass die mitunter lästige Ausscheidung von Weinstein verhütet wird.

[3]) Journ. Soc. Dyers and Colourists 1903, S. 9.

Aus den angeführten Beispielen geht hervor, dass sich das Titantrichlorid zur quantitativen Bestimmung einiger der wichtigsten basischen Farbstoffe (und in einigen Fällen von sulfonirten Abkömmlingen derselben) verwenden lässt, und dass dabei genauere Resultate erhalten werden, als nach irgend einer anderen Methode. Hat man die eingestellte Titanlösung vorräthig[1]), so lassen sich solche Bestimmungen (ausser beim Indigo) leicht in 20—30 Minuten ausführen. Es ist vorauszusehen, dass sich das Reagens auch zur Bestimmung anderer Farbstoffe oder gefärbter Körper, welche farblose Leukoverbindungen liefern, wird anwenden lassen. Einer der wichtigsten Farbstoffe, nämlich das Auramin, lässt sich jedoch durch Titantrichlorid nicht reduciren, und dasselbe gilt selbstverständlich auch für Thioflavin.

Bestimmung anorganischer Körper.

Wassertoffsuperoxyd. Fügt man zu einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd eine verdünnte Lösung von Titantrichlorid langsam zu, so entsteht zuerst die bekannte tief orangegelbe Färbung, welche durch Zusammenbringen von Titanoxydsalzen mit Wasserstoffsuperoxyd beobachtet wird und znm qualitativen Nachweis dieser Körper dient. Bei weiterem Zusatz des Trichlorids nimmt die Farbe der Lösung (nachdem sie ein Maximum erreicht hat) allmählich ab und verschwindet gänzlich, sobald die Reduction des Wasserstoffsuperoxyds resp. die Oxydation des Trichlorids eine vollständige ist. Ein directer Beweis für die Richtigkeit der Methode konnte nicht erbracht werden, jedoch stimmen die erhaltenen Resultate mit denjenigen, die nach bewährten Methoden erhalten wurden, überein, wie aus den nachfolgenden Zahlen ersichtlich.

10 ccm einer technischen Wasserstoffsuperoxydlösung wurden mit Wasser auf 250 ccm verdünnt. Von dieser Lösung wurden 25 ccm abgemessen und mittels eingestellter $TiCl_3$-Lösung bis zur Entfärbung titrirt.

Es wurden verbraucht 36.3 ccm Titanlösung (1 ccm $TiCl_3$ = 0.001193 g Fe); die Lösung enthielt daher **10.79** Vol. activen Sauerstoff.

Dieselbe Lösung, direct mit Jod titrirt, ergab **10.76** und mit Permanganat **10.78** Vol. activen Sauerstoff.

Mit einem anderen Präparat erhielten wir nach der neuen Methode **5.87** und mittels $^n/_{10}$-Jodlösung **5.89** Vol. activen Sauerstoff.

Es ist zu bemerken, dass das zu dieser Bestimmung verwendete Titantrichlorid eisenfrei sein sollte; das technische Product eignet sich daher nicht dazu.

Ammoniumpersulfat. Bekanntlich giebt die wässrige Lösung dieses Salzes keine Orangefärbung mit Titanoxydsalzen, und die Be-

[1]) Vergl. diese Berichte **36**, 1551 [1903].

stimmung musste daher auf indirectem Wege erfolgen. Durch Zusatz eines Ueberschusses titrirter Trichloridlösung zu einer bekannten Menge Ammoniumpersulfat und Zurücktitriren des Ueberschusses mittels Ferrisalzlösung erhält man die nämlichen Resultate, wie nach der jodometrischen Methode.

1.25 g Ammoniumpersulfat wurden in Wasser gelöst und die Lösung auf 100 ccm verdünnt.

Zu 10 ccm dieser Lösung wurden 50 ccm $TiCl_3$-Lösung (1 ccm $TiCl_3$ = 0.001141 g Fe) zufliessen gelassen. Der Ueberschuss an $TiCl_3$ wurde durch Zurücktitriren (unter Einleiten von Kohlensäure) mit eingestellter Eisenalaunlösung ermittelt und betrug 1.6 ccm, sodass im ganzen 48.4 ccm $TiCl_3$ verbraucht wurden. Daraus berechnet sich 89.90 pCt. $(NH_4)_2S_2O_8$, während jodometrisch 90.06 pCt. erhalten wurden. In einer anderen Probe erhielten wir mittels $TiCl_3$ 89.83 pCt. und jodometrisch 89.84 pCt. Persulfat.

Zinn. Die volumetrische Bestimmung dieses Metalls mittels Titantrichlorid geschieht ebenfalls auf indirecte Art.

Das feinvertheilte und von etwaigen Verunreinigungen befreite Metall wird unter Luftabschluss in Salzsäure gelöst, worauf ein aliquoter Theil der auf 100 ccm verdünnten Lösung in eine erwärmte, unter Kohlensäure stehende Eisenoxydsalzlösung von bekanntem Gehalt eingetragen wird. Nachdem sich der Kolbeninhalt abgekühlt hat, wird das überschüssige Eisenoxydsalz mittels $TiCl_3$ zurücktitrirt.

Das zu den Versuchen verwendete Metall war ein reines Handelszinn. Die gravimetrische Bestimmung mittels Salpetersäure gab folgendes Resultat:

1.1244 g Zinn gaben 1.4146 g SnO_2, woraus Sn = 99.85 pCt.

Volumetrisch wurde folgendermaassen verfahren: 1 g Zinn wurde in einem mit Bunsen-Ventil versehenen 100 ccm Messkolben unter gelindem Erwärmen[1]) auf dem Wasserbade in concentrirter Salzsäure gelöst. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit Wasser auf 100 ccm gebracht, und von dieser wurden 25 ccm in 50 ccm (kalt gemessen) einer in einem Kolben befindlichen heissen Eisenalaunlösung einfliessen gelassen und zwar unter Durchleiten eines Kohlensäurestroms. Nach dem Abkühlen wurde das überschüssige Eisenoxyd mittels $TiCl_3$ zurücktitrirt.

1 ccm Eisenalaun = 0.005628 g Fe = 4.35 ccm $TiCl_3$.

---

[1]) Eine Erwärmung des Kolbeninhalts über 100^0 ist für die Zinnbestimmung nach dieser, sowie nach jeder anderen Methode verhängnissvoll, da sich dabei ein Theil des Metalls verflüchtigt. So erhielten wir nach 5 Minuten langem Kochen der salzsauren Zinnchlorürlösung im Kohlensäurestrom eine Zinnmenge, welche nur 95.72 pCt. ausmachte. Solche Verluste, welche beim Kochen der stark salzsauren Zinnchlorürlösung vorkommen, wurden mehrfach beobachtet, und es ist wohl möglich, dass die bei der volumetrischen Bestimmung dieses Metalls öfter vorkommenden Unregelmässigkeiten diesem Umstande zuzuschreiben sind.

Verbraucht wurden 35.7 ccm $TiCl_3$, was einem Ueberschuss von 8.2 ccm Eisenalaun entspricht. Die Gesammtmenge des zur Oxydation des Zinnchlorürs nöthigen Eisenalauns betrug daher 50—8.2 ccm = 41.8 ccm. Daraus berechnet sich

Sn = 99.96 pCt.

Eine zweite Bestimmung ergab Sn = 99.87 pCt.

Selbstredend lässt sich die Methode auch zur Werthbestimmung von Zinnsalz verwenden.

Municipal School of Technology, Manchester.

---

575. Karl Löffler: Ueber β-Coniceïn.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 1. October 1905.)

Wertheim[1]) erhielt durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Conhydrin eine um 1 Molekül Wasser ärmere Base, die er für Coniin hielt. Hofmann[2]) wiederholte den Versuch, verwendete jedoch rauchende Salzsäure als wasserabspaltendes Mittel; er fand, dass die entstandene Base nicht Coniin, sondern eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Base sei, die allerdings eine gewisse Aehnlichkeit mit Coniin zeige. Gleichzeitig konnte er nachweisen, dass das bei der Wasserabspaltung entstehende basische Oel kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch zweier oder dreier, gleich zusammengesetzter, coniinartiger Körper ist, für die er die Bezeichnung Coniceïne einführte. Das durch Abspaltung von Wasser mit rauchender Salzsäure erhaltene Gemisch trennte er in eine flüssige, tertiäre und gesättigte Base, die er α-Coniceïn, und in eine feste, secundäre und ungesättigte Base, die er β-Coniceïn nannte. Diese feste secundäre Base wurde stets von einer flüssigen secundären Base begleitet, deren Reindarstellung ihm nicht gelang.

Bei einer Wiederholung von Wertheim's Versuch unter Anwendung von Phosphorsäureanhydrid fand ich, dass das entstandene Basengemisch zum grössten Theil das feste, secundäre, ungesättigte β-Coniceïn neben einer geringeren Menge einer ebenfalls secundären, ungesättigten aber flüssigen Base enthielt. Eine Bildung des tertiären α-Coniceïns, das nach Hofmann's Methode bei Anwendung von rauchender Salzsäure in fast gleicher Menge mit β-Coniceïn entsteht, war überhaupt nicht eingetreten, woraus folgt, dass bei Anwendung von Phosphorsäureanhydrid die Wasserabspaltung ohne Zuhülfenahme des Imidwasserstoffs erfolgt, während bei Anwendung von rauchender Salz-

[1]) Ann. d. Chem. 100, 75. [2]) Diese Berichte 18, 9, 105 [1885].

säure die Wasserabspaltung zum Theil unter Mitwirkung des Imidwasserstoffs unter Ringbildung eintritt.

Das β-Coniceïn, dessen optisches Drehungsvermögen noch nicht bestimmt war, zeigte eine starke Linksdrehung, während α-Coniceïn und Conhydrin polarisirtes Licht nach rechts ablenken.

Die Wasserabspaltung wurde folgendermaassen ausgeführt:

Fein gepulvertes Conhydrin vom Schmp. 118° wurde mit der dreifachen Menge Phosphorpentaoxyd in einem trocknen Pulverglase innig gemischt, in ein einseitig zu einer Capillare ausgezogenes Bombenrohr gebracht und das andere Ende des Rohres schnell zu einer Capillare ausgezogen; dann wurde zur Verdrängung der Luft trocknes Wasserstoffgas durch die Röhre geleitet und beiderseits zugeschmolzen. Die so gefüllten Röhren wurden im Bombenofen durch ca. 2 Stunden auf 180—190° erhitzt und dann noch ca. 20 Min. auf dieser Temperatur erhalten. Beim Oeffnen zeigte sich nur sehr geringer Druck; beim Lösen in eiskaltem Wasser trat geringer Geruch nach Phosphorwasserstoff sowie Petroleum auf. Die wässrige Lösung wurde von geringen braunen Flocken filtrirt, stark alkalisch gemacht und mehrmals mit Aether extrahirt. Die mit Stangenkali getrocknete ätherische Lösung wurde sehr vorsichtig verdampft und die zurückgebliebene Base fractionirt destillirt. Sie sott sehr constant bei 167—169°, und nur geringe Mengen gingen bis 171° über. Als das letzte Drittel abdestillirt wurde, erstarrte die übergehende Base plötzlich im Kühlrohr krystallinisch; bald krystallisirte im Destillat selbst noch ein Theil aus; durch starke Temperaturerniedrigung wurde sie ganz fest, schmolz aber zum Theil wieder bei gewöhnlicher Temperatur. Die Base, die in langen, seideglänzenden Nadeln anschiesst, wurde von dem flüssigen Antheil abgesaugt und zwischen Filtrirpapier bei gewöhnlicher Temperatur abgepresst. Die Analyse der im Exsiccator getrockneten Base ergab:

0.1482 g Sbst.: 0.4154 g CO_2, 0.1584 g H_2O.

$C_8H_{15}N$. Ber. C 76.80, H 12.00.

Gef. » 76.44, » 11.91.

Die analysirte Base, nochmals der Destillation unterworfen, zeigte den Sdp. 168.5—169° und den Schmp. 40—41°. Das β-Coniceïn schmilzt nach Hofmann bei 41°. Die Base erstarrt plötzlich bei 37°. Sie ist äusserst leicht flüchtig und zeigt den betäubenden Coniingeruch. Im Wasser ist sie schwer löslich, und zwar im heissen schwerer als im kalten. In Alkohol und Aether ist sie sehr leicht löslich. Sie reducirt verdünnte Permanganatlösung momentan und giebt mit salpetriger Säure ein Nitrosamin. Schon beim geringen Erwärmen verflüchtigt sie sich und schiesst dann in 3—4 cm langen, seideglänzenden Nadeln an.

Das specifische Gewicht der Base wurde bei 50° bestimmt und auf Wasser von 50° bezogen: d = 0.8519.

Das optische Drehungsvermögen wurde im Decimeterrohr mit Wärmemantel bei 42° bestimmt: $\alpha = -43.15^0$, daher $[\alpha]_D^{42^0} = -52.99^0$.

Er ist mithin durch Abspaltung von Wasser aus dem schwach rechtsdrehenden Conhydrin eine stark linksdrehende Base entstanden.

Das salzsaure Salz der Base ist luftbeständig und krystallisirt in schönen Nadeln; es ist in Wasser äusserst leicht löslich, in Alkohol schwerer. Aus absolutem Alkohol erhält man es durch Zusatz von trocknem Aether in Form seideglänzender Nädelchen vom Schmp. 177—181°.

Das Goldsalz fällt anfangs ölig aus, erstarrt aber bald zu Nädelchen; es zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Ausscheidung von Gold. In Wasser ist es schwer, in Alkohol sehr leicht löslich; es schmilzt bei 122.5°.

0.1537 g Sbst.: 0.0655 g Au.

$(C_8H_{15}N.HCl)AuCl_3$. Ber. Au 42.39. Gef. Au 42.42.

Das Pikrat der Base ist ölig; ebenso das Jodcadmiumsalz das nach wochenlangem Stehen nicht erstarrte.

Die Base zeigt in allen Eigenschaften Uebereinstimmung mit der von A. W. Hofmann aus Conhydrin durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure erhaltenen festen Base, ist somit β-Coniceïn. Die Bildung von α-Coniceïn, das bei Anwendung von rauchender Salzsäure nach A. W. Hofmann neben β-Coniceïn entsteht, tritt bei Anwendung von Phosphorsäureanhydrid nicht ein; die alkoholische Lösung gab mit Pikrinsäure keine Spur des schön krystallisirenden, charakteristischen α-Coniceïnpikrats, das sehr schwer löslich ist und dadurch die geringsten Mengen erkennen lässt. Dagegen war auch hier wie bei Hofmann neben der secundären festen Base eine secundäre flüssige Base entstanden, die bei starker Abkühlung ebenfalls vollständig erstarrte, bei 0° jedoch schon wieder flüssig wurde. Diese Base bildet das Filtrat des bei gewöhnlicher Temperatur auskrystallisirten β-Coniceïns, und es ist daher anzunehmen, dass sie noch einen Theil der festen Base aufgelöst enthält. Da die Base neben einem öligen, ein festes, krystallisirtes Jodcadmiumsalz liefert, wurde versucht, dadurch eine Trennung zu ermöglichen. Die geringen Mengen gestatteten jedoch keine vollständige Reindarstellung der flüssigen Base, sodass die diesbezüglichen Versuche vorbehalten bleiben. Die Base ist wahrscheinlich der festen Base in ihrer Constitution sehr ähnlich, da sie denselben Siedepunkt zeigt, ebenfalls secundär und linksdrehend ist.

Es verdient erwähnt zu werden, dass die flüssige Base in erheblich grösserer Menge gebildet wird, wenn die Erwärmung mit Phosphorsäureanhydrid längere Zeit und bei höherer Temperatur vorgenommen wird; so erhielt ich durch einstündiges Erhitzen auf 220°,

wie Wertheim angiebt, keine Spur der festen Base, sondern das erhaltene Product war flüssig. Auch Wertheim erwähnt nichts von der festen Base; denn er selbst hielt sein Product für Coniin. Die Versuche zur Reindarstellung der flüssigen Base, sowie zur Feststellung der Constitution dieser Basen werden fortgesetzt.

---

576. Karl Löffler und M. Kirschner: Derivate des α-Picolyl- und α-Picolylmethyl-Alkins.

[III. Theil.]

(Eingegangen am 1. October 1905.)

In früheren Untersuchungen wurde bereits nachgewiesen, dass aliphatische Amine auf die Bromide des α-Picolyl- und α-Picolylmethyl-Alkins glatt unter Bildung amidirter Pyridine einwirken.

Nunmehr wurde versucht, wie sich ringförmige Amine diesbezüglich verhalten; ausserdem wurde das Verhalten der entsprechenden halogenhaltigen Piperidinverbindungen aliphatischen Aminen gegenüber studirt und dabei gefunden, dass auch hier glatt ein Austausch des Halogens mit dem Aminrest stattfindet, wobei bisher unbekannte, in der Seitenkette amidirte Piperidinbasen erhalten wurden.

Da alle so gewonnenen Amine asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, wurden auch Spaltungsversuche mit *d*-Weinsäure und Camphersulfosäure angesetzt; alle Versuche einer Trennung in die optischactiven Componenten scheiterten aber an der äusserst leichten Löslichkeit der Salze.

α-Pipecolyl-α-äthylpyridin, $C_5H_4N.C_2H_4.C_5H_9N.CH_3$.

Das von dem Einen von uns bereits früher[1]) beschriebene Bromid des α-Picolylalkins wurde mit der doppelten Menge α-Pipecolin in absolutem Alkohol 1 : 1 gelöst und durch 5—6 Stunden auf 100° erhitzt; schon in der Kälte schieden sich nach kurzer Zeit Krystallnädelchen aus. Die alkoholische Lösung des Reactionsgemisches wird schwach weinsauer gemacht und eingedampft, dann mit Wasser aufgenommen und durch Schütteln mit Aether die höheren Bromide entfernt. Die Base wird mit Alkali abgeschieden, in Aether aufgenommen, über Pottasche getrocknet und im Vacuum destillirt.

Bei 152° und 15 mm Druck geht sie als ein dickflüssiges, farbloses und schwach riechendes Oel über. Die Base ist in Alkohol,

---

[1]) Diese Berichte 37, 161 [1904].

Aether, Chloroform leicht, in Wasser schwerer löslich. Die wässrige Lösung reagirt auf Lakmuspapier stark basisch. Das specifische Gewicht ist d = 1.0105 bei 15°.

0.1414 g Sbst.: 0.3955 g CO_2, 0.1250 g H_2O.

$C_{13}H_{20}N_2$. Ber. C 76.47, H 9.80.

Gef. » 76.28, » 9.82.

Die Base, die ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, liess sich weder mit *d*-Weinsäure noch mit Camphersulfosäure spalten, da die betreffenden Salze nicht krystallisirten.

Das salzsaure Salz erhält man aus der absolut-alkoholischen Lösung durch Zusatz von trocknem Aether als feine, weisse Krystallnädelchen vom Schmp. 175°.

0.108 g Sbst.: 0.066 g AgCl.

$C_{13}H_{20}N_2.2HCl$. Ber. Cl 25.58. Gef. Cl 25.92.

Das Goldsalz fällt auf Zusatz von Goldchlorid zur salzsauren Lösung in Form hellgelber, glänzender Lamellen aus, die unter dem Mikroskop als flache, verästelte Nädelchen erscheinen. Schmp. unter Zersetzung bei 190°.

0.0751 g Sbst.: 0.0333 g Au.

$C_{13}H_{20}N_2.2(HCl.AuCl_3)$. Ber. Au 44.57. Gef. Au 44.34.

Das Platinsalz fällt in schönen, feinen, lichtgelben Blättchen von Perlmutterglanz aus und zersetzt sich bei 230—232°, ohne zu schmelzen.

0.1046 g Sbst.: 0.0329 g Pt.

$(C_{13}H_{20}N_2.2HCl).PtCl_4$. Ber. Pt 31.75. Gef. Pt 31.45.

Das Pikrat fällt erst ölig aus, wird aber bald fest. Schmp. 131—132°.

Das Quecksilberdoppelsalz fällt erst nach längerer Zeit in schönen, weissen, porzellanartigen Nädelchen aus, die bei 118° schmelzen.

Einwirkung rauchender Bromwasserstoffsäure auf α-Picolyl-methylalkin.

$$C_5H_4N.CH_2.CH(OH).CH_3 + 2HBr = C_5H_4N.CH_2.CHBr.CH_3,HBr + H_2O.$$

Das nach A. Ladenburg[1]) aus α-Picolin und Acetaldehyd dargestellte α-Picolylmethylalkin wurde mit der vierfachen Menge bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure 12—14 Stunden auf 125° erhitzt. Die Röhren öffnen sich ohne Druck. Der röthliche Röhreninhalt wird mit Wasser verdünnt und vom Phosphor abfiltrirt. Unter Kühlung wird dann die Base durch concentrirte Pottaschelösung abgeschieden, durch Schütteln mit Aether gelöst und über geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt die freie Brombase als leicht flüssiges, gelblich-braunes Oel von intensivem, die Schleimhäute stark reizendem Geruch zurück. Sie ist

---

[1]) Ann. d. Chem. 301, 124.

schwerer als Wasser und darin schwer löslich. Sie lässt sich nicht destilliren, sondern lagert sich beim Erwärmen in einen isomeren Körper um, der später Erwähnung finden wird. Die Zusammensetzung der Base wurde durch Analyse ihrer Salze bestimmt. Ausbeute: Aus 60 g Alkin 70 g Bromid.

Das Pikrat fällt aus alkoholischer Lösung in grünlich-gelben, moosartigen Nädelchen aus; es wurde wiederholt aus Wasser umkrystallisirt und die tafeligen Krystalle analysirt. Schmp. 105°.

$C_8H_{10}BrN.C_6H_2(OH)(NO_2)_3$. Ber. N 13.05. Gef. N 13.23.

Das Platinsalz fällt als schmutzig-gelbes Pulver aus. Schmp. 170°.

Das Goldsalz ist anfangs ölig, wird aber bald fest; es krystallisirt in dunkelgelben, kleinen Nädelchen vom Schmp. 102—103°.

0.103 g Sbst.: 0.038 g Au.

$(C_8H_{10}BrN.HCl).AuCl_3$. Ber. Au 36.48. Gef. Au 36.89.

Umwandleung der flüssigen, bromhaltigen Base in ein festes Pyridoniumbromid,



Schon früher[1]) wurde die Beobachtung gemacht, dass die in der Seitenkette halogenhaltigen Pyridine leicht durch intramolekulare Umlagerung in isomere Pyridoniumverbindungen übergehen.

Dies war auch hier der Fall; wird die freie ölige Base längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, so bemerkt man schon nach 2—3 Tagen die Ausscheidung eines schweren, dunklen Oeles, das nach weiterem Stehen zu krystallisiren beginnt, bis schliesslich alles fest wird. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man es rein. Auch durch Fällen der absolutalkoholischen Lösung mit trocknem Aether erhält man es in weissen Nädelchen, die analysenrein sind. Sie sind in Alkohol, Chloroform, Aceton sehr leicht, in Benzol schwer, in Aether unlöslich. Aus Acetessigester scheidet sich Bromid in farblosen Blättchen vom Schmp. 162° ab.

0.1405 g Sbst.: 0.247 g CO_2, 0.0562 g H_2O.

$C_8H_{10}BrN$. Ber. C 48.00, H 5.00.

Gef. » 47.94, » 4.44.

Das Pyridoniumjodid erhält man auf Zusatz einer concentrirten Jodkaliumlösung zu einer concentrirten Lösung des Bromids in Form schwer löslicher, weisser Nädelchen, die in Alkohol leicht, in Aether unlöslich sind. Schmp. 147°.

$C_8H_{10}NJ$. Ber. J 51.31. Gef. J 51.70.

---

[1]) Diese Berichte 37, 161 [1904].

Das Pyridoniumchlorid erhält man ebenfalls aus dem Bromid durch Schütteln der warmen, wässrigen Lösung mit feuchtem, frisch gefälltem Silberchlorid. Die von dem Bromsilber abfiltrirte Lösung wird eingedampft, wobei das Chlorid krystallinisch zurückbleibt. Es ist hygroskopisch und schmilzt bei 122°.

Mit Platinchlorid giebt es ein schönes, röthlich-gelbes, in langen Nadeln krystallisirendes Platinsalz, das bei 188° schmilzt.

0.118 g Sbst.: 0.035 g Pt.

$C_{16}H_{20}N_2.PtCl_6$. Ber. Pt 30.08. Gef. Pt 29.78.

2-Diäthylamino-α-propyl-pyridin,

$$C_5H_4N.CH_2.CH<^{CH_3}_{N(C_2H_5)_2}.$$

Das flüssige Bromid des Picolylmethylalkins wird in der 2—3-fachen Menge absolutem Alkohol gelöst und mit der doppelten molekularen Menge Diäthylamin versetzt. Man erhitzt im Bombenofen durch 12 Stunden auf 120—125°. Die Röhren öffnen sich ohne Druck, der Inhalt ist klar und roth gefärbt. Die schwach mit Weinsäure angesäuerte Flüssigkeit dampft man zur Vertreibung des Alkohols zur Trockne ein, nimmt mit Wasser auf und zerlegt mit Kali, wodurch die Base als rothbraune Schicht abgeschieden wird. Man schüttelt 3—4 Mal mit Aether aus und trocknet mit geschmolzenem Kaliumcarbonat. Nach dem Verdunsten des Aethers wird im Vacuum destillirt. Die Hauptmenge geht bei 122° und 12 mm Druck als schwach gelbes, dickflüssiges Oel über, das in Wasser, Aether, Alkohol und Chloroform leicht löslich ist. Es ist leichter als Wasser und zeigt Fischgeruch.

0.1862 g Sbst.: 0.5116 g CO_2, 0.1685 g H_2O.

$C_{12}H_{20}N_2$. Ber. C 74.88, H 10.55.
Gef. » 74.84, » 10.06.

Das Pikrat fällt aus der wässrigen Lösung auf Zugabe von Pikrinsäure in Form kleiner eigelber Nädelchen aus. Aus Alkohol lässt es sich gut umkrystallisiren. Es schmilzt bei 108°.

0.0486 g Sbst.: 7.0 ccm N (20°, 763 mm).

$C_{12}H_{20}N_2.2C_6H_2(OH)(NO_2)_3$. Ber. N 17.02. Gef. N 16.79.

Das Platinsalz fällt erst ölig aus, krystallisirt jedoch in einigen Tagen in kleinen orangegelben Nädelchen, die bei 190° schmelzen.

0.123 g Sbst.: 0.399 g Pt.

$(C_{12}H_{20}N_2.2HCl).PtCl_4$. Ber. Pt 32.36. Gef. Pt 32.43.

Das Goldsalz fällt ebenfalls ölig aus, wird aber bald fest. Die hellgelben Nädelchen schmelzen dann bei 160°.

Das Quecksilbersalz ist anfangs ölig, krystallisirt aber nach einiger Zeit in sternförmig angeordneten Nädelchen aus, die bei 110° schmelzen.

2-Monoäthylamino-α-propyl-pyridin,

$$C_5H_4N.CH_2.CH<^{CH_3}_{NH.C_2H_5}.$$

Der Verlauf der Reaction ist analog der vorigen. Das flüssige Bromid wurde mit der dreifachen Menge Monoäthylamin und wenig absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr 12 Stunden auf 125° erhitzt. Der schwach röthlich gefärbte Inhalt wurde mit Weinsäure angesäuert, eingedampft und die höheren Bromide in Aether gelöst. Die Base wird mit Alkali abgeschieden, in Aether aufgenommen und über Kaliumcarbonat getrocknet.

Nach dem Vertreiben des Aethers wurde im Vacuum destillirt. Die Hauptmenge sott bei 108—109° und 13 mm Druck. Die Base ist farblos, wird aber an der Luft bald gefärbt. Sie ist sehr hygroskopisch und in Aether, Alkohol und Chloroform leicht löslich. Das specifische Gewicht ist 0.9533. Die Ausbeute ist gut.

0.1202 g Sbst.: 0.321 g CO_2, 0.1062 g H_2O.

$C_{10}H_{16}N_2$. Ber. C 73.17, H 9.75.

Gef. » 72.83, » 9.81.

Das Platinchloriddoppelsalz fällt sofort körnig aus. Aus Wasser umkrystallisirt, entstehen grosse, gut ausgebildete Prismen von prachtvoller granatrother Farbe. Schmelzpunkt unter Bräunung und Zersetzung bei 225°.

0.1248 g Sbst.: 0.0395 g Pt.

Ber. Pt 32.08. Gef. Pt 31.65.

Das salzsaure Salz giebt mit wässriger Goldchloridlösung sofort ein schönes Salz, das, aus Wasser umkrystallisirt, in eigelben, verstrickten Nädelchen ausfällt, die bei 204° schmelzen.

0.1216 g Sbst.: 0.0566 g Au.

$C_{10}H_{16}N_2.2(HCl.AuCl_3)$. Ber. Au 46.88. Gef. Au 46.57.

Das Quecksilbersalz krystallisirt nach längerem Stehen in schönen, grossen, farblosen Tafeln aus. Schmp. 146°.

Das Pikrat ist erst ölig. Bald jedoch krystallisiren prachtvolle, grosse Krystalle von gelber Farbe aus. Schmp. 178°.

Die Base liefert, mit Natriumnitritlösung in salzsaurer Lösung versetzt, eine Nitrosoverbindung, die sich aber erst auf Zusatz von Alkali als röthliches Oel abscheidet, das in Aether leicht löslich ist. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Aethers hinterbleibt das Nitrosamin als röthliches Oel, das nicht mehr den eigenthümlichen basischen Geruch zeigt. Da die Nitrosoverbindung noch ein unverändertes tertiäres Pyridinstickstoffatom enthält, zeigt sie noch basische Eigenschaften und giebt mit Säuren Salze.

Die salzsaure Nitrosobase giebt mit Platinchlorid einen compacten Niederschlag, der, in Wasser gelöst, in schönen, orangegelben Nadeln auskrystallisirt. Schmp. 198°.

2-Amido-α-propyl-pyridin, $C_5H_4N.CH_2.CH<^{CH_3}_{NH_2}$.

Das flüssige Bromid wird mit der zehnfachen Menge alkoholischem Ammoniak 12—14 Stunden im geschlossenen Rohr auf 125° erhitzt. Der gelblich gefärbte Röhreninhalt wird erst etwas eingedampft, um das überschüssige Ammoniak zu entfernen, dann mit Weinsäure schwach angesäuert und die höheren Bromide mit Aether entfernt. In der gereinigten Flüssigkeit scheidet man die Base mit Alkali ab, nimmt sie in Aether auf und trocknet mit Kaliumcarbonat. Nach der Entfernung des Aethers wird im Vacuum destillirt. Die Base siedet zwischen 103—104° bei 13 mm Druck. Sie bildet ein farbloses, stark basisches Oel, ist schwerer als Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol und Wasser. Das specifische Gewicht ist 1.004 bei 15°.

0.1535 g Sbst.: 0.3062 g CO_2, 0.1229 g H_2O.

$C_8H_{12}N_2$. Ber. C 70.59, H 8.89.
Gef. » 70.39, » 8.96.

Auch bei dieser Base, welche ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, blieben Spaltungsversuche mit *d*-Weinsäure und Camphersulfosäure erfolglos. Die syrupösen Salze konnten auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden.

Das Goldsalz fällt sofort bei Zusatz von Goldchlorid aus der salzsauren Lösung der Base aus. Es wird in Wasser gelöst und krystallisirt in schönen, eigelben Lamellen aus. Schmp. 216° unter Zersetzung.

0.0716 g Sbst.: 0.0343 g Au.

$C_8H_{12}N_2.2(HCl\,AuCl_3)$. Ber. Au 48.33. Gef. Au 47.90.

Das Platinsalz fällt sofort als gelber, flockiger Niederschlag aus. Mehrere Male aus Wasser umkrystallisirt, erhält man orangerothe, körnige Krystalle. Schmp. 239° unter Bräunung und Zersetzung.

$(C_8H_{12}N_2.2HCl).PtCl_4$. Ber. Pt 35.71. Gef. Pt 35.60.

Das Quecksilbersalz ist anfangs ölig, krystallisirt aber nach einiger Zeit in weissen Lamellen aus. Schmp. 122°.

Das Pikrat fällt auf Zugabe von alkoholischer Pikrinsäure in dichten, gelben Flocken aus. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, erhält man es in schönen, eigelben, glänzenden Nädelchen, die bei 210—211° schmelzen.

Einwirkung von Aminen auf das Bromid des α-Pipecolylalkins.

Das von A. Ladenburg[1]) aus α-Picolin und Formaldehyd dargestellte α-Picolylalkin wurde mit Natrium und absolutem Alkohol reducirt.

---

[1]) Ann. d. Chem. 301, 124.

Das so erhaltene α-Pipecolylalkin wurde in der bereits früher[1]) mitgetheilten Weise mit rauchender Bromwasserstoffsäure in das Bromid übergeführt. Dieses basische Oel wurde nunmehr durch Erhitzen mit den entsprechenden aliphatischen Aminen in amidirte Piperidine übergeführt.

Diäthylamino-α-äthyl-piperidin, $C_5H_{10}N.CH_2.CH_2.N(C_2H_5)_2$.

Das durch Erhitzen von Pipecolylalkin mit rauchender Bromwasserstoffsäure erhaltene Bromid wurde in der dreifachen Menge absolutem Alkohol gelöst und mit einem Ueberschuss von Diäthylamin im Schiessofen durch 12—15 Stdn. auf 120—125° erwärmt. Die Röhren öffnen sich ohne Druck. Der klare, röthlich gefärbte Röhreninhalt wird schwach weinsauer gemacht, am Wasserbade eingedampft, mit Wasser aufgenommen und mit Aether die höheren Bromide entfernt. Dann wird die weinsaure Lösung mit Alkali versetzt und die Base durch wiederholtes Schütteln in Aether gelöst, mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet und nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum destillirt.

Bei 113—115° und 15 mm Druck geht die Base als ein farbloses Oel von fischähnlichem Geruch über. Sie ist in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht löslich.

Das specifische Gewicht ist 0.8288 bei 15°. Die Ausbeute betrug ein Drittel des verwendeten Bromids.

0.1083 g Sbst.: 0.2841 g CO_2, 0.1280 H_2O.

$C_{11}H_{24}N_2$. Ber. C 71.70, H 13.05.
Gef. » 71.54, » 13.13.

Auch hier blieben Spaltungsversuche mit *d*-Weinsäure und Camphersulfosäure ohne Erfolg, da die Salze äusserst leicht in Wasser löslich sind und aus Alkohol und anderen Lösungsmitteln nur als Syrup erhalten wurden.

Das Platindoppelsalz bildet glänzende, gelbe Blättchen, die sich bald in ein gelbes Pulver verwandeln. Es zersetzt sich bei 224°, ohne zu schmelzen.

0.1050 g Sbst.: 0.0340 g Pt.

$(C_{11}H_{24}N_2.2HCl).PtCl_4$. Ber. Pt 32.82. Gef. Pt 32.38.

Das salzsaure Salz erhält man aus absolut-alkoholischer Lösung auf Zusatz von trocknem Aether in Form eines voluminösen, weissen Niederschlages, der aus kleinen Nädelchen besteht. Nach dem Trocknen schmilzt das Salz bei 256—258°.

0.0814 g Sbst.: 0.1552 g CO_2.

$C_{11}H_{24}N_2.2HCl$. Ber. C 51.37. Gef. C 51.62.

---

[1]) Diese Berichte **37**, 1879 [1904].

Auf dieselbe Weise wurde das bromwasserstoffsaure Salz dargestellt. Schmp. 236°.

Das Goldsalz fällt als lichtgelbes Pulver aus. Unter dem Mikroskop sieht man blättrige Krystallaggregate. Schmp. 193°.

Das Pikrat ist ein schön krystallisirendes Salz vom Schmp. 73°.

Das Cadmiumsalz ist erst ölig, wird aber fest und schmilzt dann bei 163°.

Monoäthylamido-α-äthyl-piperidin, $C_5H_{10}N.CH_2.CH_2.NH.C_2H_5$.

Das flüssige Bromid, in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit überschüssigem Monoäthylamin versetzt, wird 14 Stdn. auf 120—125° erhitzt. Schon beim Zusammenbringen des Amins mit dem Bromid tritt starke Erwärmung ein. Nach dem Erhitzen werden wie früher die höheren Bromide durch Schütteln der schwach weinsauren Lösung mit Aether entfernt. Die Base wird dann durch Alkali abgeschieden, durch öfteres Ausschütteln mit Aether in Lösung gebracht, getrocknet und im Vacuum destillirt. Der grösste Antheil geht zwischen 95—96° bei 10 mm Druck als farbloses, basisches Oel von charakteristischem Geruch über. Die Base ist in Aether, Alkohol, Chloroform leicht löslich. Sie ist zweibasisch und zeigt bisecundären Charakter.

Die Ausbeute ist gering.

0.1222 g Sbst.: 0.3067 g CO_2, 0.1390 g H_2O.

$C_9H_{20}N_2$. Ber. C 69.10, H 12.82.

Gef. » 68.44, » 12.63.

Das Goldsalz fällt aus der salzsauren Lösung der Base ölig aus. Nach kurzer Zeit wird es jedoch fest und krystallisirt in unschönen, pulvrigen Kryställchen, die bei 186° schmelzen.

0.102 g Sbst.: 0.048 g Au.

$C_9H_{20}N_2.2(HCl\,AuCl_3)$. Ber. Au 47.12. Gef. Au 47.05.

Das Platinsalz fällt ebenfalls ölig aus und wird nach einigen Tagen fest. Es krystallisirt in bräunlichen Nädelchen aus, die sich bei 196° zersetzen, ohne zu schmelzen.

Das Pikrat fällt ölig aus. Erst nach einigen Wochen wird es fest und krystallisirt in langen, lichtgelben, schönen Nadeln aus. Es wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 170°.

Monoamido-α-äthyl-piperidin, $C_5H_{10}N.CH_2.CH_2.NH_2$.

Die Bildung des primären Amins erfolgte bei weitem schwieriger als die der anderen Amine.

Das Bromid wurde mit der zehnfachen Menge alkoholischen Ammoniaks im Bombenofen durch 14 Stdn. auf 125° erhitzt. Die Röhren öffnen sich ohne Druck. Der Inhalt wird schwach weinsauer gemacht,

zur Vertreibung des Alkohols eingedampft, mit Wasser aufgenommen und mit Aether die höheren Bromide entfernt. Die weinsaure Lösung wird mit Alkali versetzt und die Base mit Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen mit geschmolzenem Kaliumcarbonat wird im Vacuum destillirt, wobei der grösste Theil bei 106—107° und 10 mm Druck als ein farbloses, basisches Oel übergeht.

Die Base ist in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich. Die wässrige Lösung reagirt auf Lakmus stark bläuend.

0.1222 g Sbst.: 0.2906 g CO_2, 0.1344 g H_2O.

$C_5H_{10}N.CH_2.CH_2.NH_2$. Ber. C 65.60, H 12.50.
Gef. » 64.85, » 12.22.

Pikrat und Quecksilbersalz sind ölig, das Platinsalz ist sehr leicht löslich und schwierig analysenrein zu erhalten. Das Goldsalz zersetzt sich unter Goldausscheidung.

In einer früheren Mittheilung[1]) wurde bereits gezeigt, welche Aehnlichkeit das Pipecolylmethylalkin mit dem Conhydrin in seinem chemischen Verhalten aufweist, sodass man dasselbe wahrscheinlich als die inactive Form des Conhydrins anzusehen hat.

Da Versuche zur Spaltung des Pipecolylmethylalkins in seine optisch-activen Componenten an der leichten Löslichkeit der betreffenden Salze scheiterten, wurden nunmehr Versuche unternommen, die entsprechenden Amidoverbindungen in die optisch-activen Componenten zu zerlegen und diese mit den aus Conhydrin dargestellten zu vergleichen. Da sich jedoch die Aminoverbindungen ebensowenig spalten liessen, musste darauf verzichtet werden.

Bei der Darstellung der Basen ergab sich aber die überraschende Thatsache, dass bei der Einwirkung der Amine auf das Bromid die Reaction in zwei Richtungen verläuft: mono- und bi-molekular. Es entsteht neben der Amidobase noch ein tertiäres, gesättigtes Coniceïn, das durch intramolekulare Umlagerung entsteht. Dieselbe Erscheinung zeigte sich aber auch beim Conhydrin, das denselben Operationen unterworfen wurde. Der Verlauf der Reaction wird später beschrieben.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf α-Pipecolylmethylalkin.

Auch bei dieser Reaction wird die Hydroxylgruppe des Alkins glatt durch Brom ersetzt. Das Pipecolylmethylalkin wurde nach Ladenburg[2]) aus Picolylmethylalkin durch Reduction mit Natrium und absolutem Alkohol gewonnen. Es zeigte den Siedepunkt 222—

[1]) Diese Berichte **37**, 1879 [1904]. [2]) Ann. d. Chem. **301**, 167.

229°. Mit einem Splitter Conhydrin geimpft, wird die ölige Base nach kurzer Zeit fest.

Das Alkin wurde mit der fünffachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor im geschlossenen Rohr bei 145—150° durch 10 Stdn. erhitzt. Der gelbliche Röhreninhalt wurde vom Phosphor filtrirt und die Base mit Pottaschelösung unter Kühlung als gelbliches Oel abgeschieden, das in Alkohol und Aether leicht löslich ist und den stechenden, diesen Bromiden eigenen Geruch aufweist. Die Base ist ferner in Wasser leicht löslich und wirkt heftig auf die Schleimhäute ein. Beim Erhitzen zersetzte sie sich und konnte somit nicht durch Destillation gereinigt werden.

Das bromwasserstoffsaure Salz erhält man aus der absolut-alkoholischen Lösung durch Zusatz von trocknem Aether in weissen, schönen Nädelchen. Schmp. 148—150°.

0.096 g Sbst.: 0.1206 g CO_2, 0.0542 g H_2O.

$C_8H_{16}NBr.HBr$. Ber. C 33.44, H 5.92.
Gef. » 34.26, » 6.27.

Das Goldsalz und das Pikrat sind ölig, das Platinsalz sehr leicht löslich und nicht leicht analysenrein herzustellen. Das salzsaure Salz krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmp. 135—136°.

2-Diäthylamido-α-propyl-piperidin,

$$C_5H_{10}N.CH_2.CH<\begin{matrix}CH_3\\N(C_2H_5)_2\end{matrix}.$$

Das Bromid wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit überschüssigem Diäthylamin durch 10 Stunden auf 130—140° im Bombenofen erhitzt. Die Röhren öffnen sich ohne Druck. Sie sind mit weissen Krystallblättchen gefüllt. Man filtrirt von dem in reichlicher Menge ausgeschiedenen bromwasserstoffsauren Diäthylamin und destillirt den Alkohol ab. Den Rückstand nimmt man in Wasser auf, macht schwach weinsauer und schüttelt zur Entfernung der höheren Bromide wiederholt mit Aether aus. Das weinsaure Salz wird mit Alkali zerlegt, wodurch sich die Base als rothbraunes Oel an der Oberfläche abscheidet. Die Base wird mit Aether extrahirt und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers wird im Vacuum fractionirt. Als Vorlauf erhält man eine viel niedriger siedende Base, die später beschrieben werden wird.

Die Hauptmenge der öligen Base sott nach öfterem Fractioniren bei 113—115° und 14 mm Druck. Das Product bildet ein farbloses, fischähnlich riechendes Oel, das in Alkohol und Aether leicht löslich ist.

Das specifische Gewicht ist 0.8954.

0.1093 g Sbst.: 0.2891 g CO_2, 0.1274 g H_2O.

$C_{12}H_{26}N_2$. Ber. C 72.60, H 13.23.
Gef. » 72.13, » 12.95.

Das Platinsalz fällt sofort als voluminöser Niederschlag aus. Beim Umkrystallisiren aus Wasser erhält man blassrothe Krystallschüppchen. Es schmilzt unter Bräunung und Aufschäumen bei 208°.

0.1162 g Sbst.: 0.0377 g Pt.

$(C_{12}H_{26}N_2.2HCl).PtCl_4$. Ber. Pt 32.06. Gef. Pt 32.44.

Das Goldsalz fällt sofort als eigelber Niederschlag aus, der aus heissem Wasser in eigelben Nädelchen auskrystallisirt. Schmp. 180—181°.

0.1245 g Sbst.: 0.0557 g Au.

$C_{12}H_{26}N_2.2(HCl.AuCl_3)$. Ber. Au 44.80. Gef. Au 44.73.

Das Pikrat ist ölig und leicht löslich in Alkohol.

Einwirkung rauchender Bromwasserstoffsäure auf Conhydrin, $C_8H_{16}(OH)N + 2HBr = C_8H_{16}BrN.HBr + H_2O$.

Zur Verwendung gelangte Merck'sches Conhydrin vom Schmp. 118°. Dieses wurde mit der fünffachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor im geschlossenen Rohr durch ungefähr 10 Stunden auf 140—150° erhitzt. Die Röhren öffnen sich mit schwachem Druck. Der Inhalt ist klar, schwach gelblich und riecht stark nach Phosphorwasserstoff. Man verdünnt mit Wasser und filtrirt vom Phosphor ab. Nach kurzer Zeit fielen farblose Krystallnädelchen aus, die ihrer Zusammensetzung nach das bromwasserstoffsaure Salz des Bromids waren:

$$C_8H_{16}BrN.HBr.$$

Dasselbe Salz wurde auch durch Eindampfen der ursprünglichen Lösung und Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen, weissen Nädelchen erhalten, die bei 183—185° schmelzen.

0.2165 g Sbst.: 0.2647 g CO_2, 0.1198 g H_2O.

$C_8H_{16}BrN.HBr$. Ber. C 33.44, H 5.92.

Gef. » 33.34, » 6.14.

Zur Darstellung der freien Brombase wurde der Röhreninhalt unter Kühlung vorsichtig mit Kaliumcarbonatlösung versetzt, wobei sich die Base ölig abscheidet. Sie wird durch Schütteln mit Aether aufgenommen, mit Kalciumcarbonat getrocknet und der Aether im Vacuum entfernt. Die Base bleibt als gelbliches, ziemlich dickes Oel von charakteristischem Geruch zurück. Sie reizt die Schleimhäute und ruft, auf die Haut gebracht, Röthung derselben und heftiges Brennen hervor. Sie ist in Alkohol, Aether und Wasser löslich. Das salzsaure Salz krystallisirt wie das bromwasserstoffsaure Salz in schönen, langen, farblosen Nadeln aus.

Das Platinsalz fällt als leicht lösliches, gelbes Salz aus, das umkrystallisirt verästelte, goldgelbe Nadeln bildet. Schmp. 182° unter Zersetzung.

Pikrat und Goldsalz sind ölig.

Diäthylamido-coniin, $C_5H_{10}N.C_3H_6.N(C_2H_5)_2$.

Das Bromid wurde mit grossem Ueberschuss von Diäthylamin und wenig absolutem Alkohol in einem geschlossenen Rohr auf 120—130° durch 20 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten war das Rohr mit Krystallnadeln von bromwasserstoffsaurem Diäthylamin gefüllt. Man saugt dieselben ab, dampft die Mutterlauge am Wasserbade ein, macht schwach weinsauer und schüttelt mit Aether aus. Dann wird die Base mit Alkali abgeschieden und in Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung trocknet man über Pottasche, verdampft den Aether und destillirt im Vacuum. Man erhält dabei einen Vorlauf von ε Coniceïn, der getrennt verarbeitet wurde, und welcher noch im Folgenden Gegenstand weiterer Erörterungen sein wird. Nach dreimaligem Destilliren sott die Base bei 112—115° und 13 mm Druck.

Sie bildet ein farbloses, fischähnlich riechendes, basisches Oel. Das specifische Gewicht ist 0.8970 bei 15°. Die Base besitzt somit fast dasselbe specifische Gewicht wie die aus dem Alkin gewonnene (0.8954) und zeigt auch sonst in ihrem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit letzterer. Sie ist in Alkohol, Aether und Wasser löslich.

0.1157 g Sbst.: 0.3067 g CO_2, 0.1345 g H_2O.

$C_{12}H_{26}N_2$. Ber. C 72.60, H 13.23.
Gef. » 72.21, » 13.00.

Das optische Drehungsvermögen der Base wurde untersucht und $[\alpha]_D = -5.82^0$ gefunden.

Die Base dreht folglich nach links; da das Conhydrin schwach rechts dreht, hat sich somit die Drehungsrichtung nach Einführung der Diäthylamidogruppe in die entgegengesetzte verwandelt.

Das Platindoppelsalz fällt bei grösserer Concentration in schönen, ziegelrothen Nadeln aus. Schmp. 227° unter Zersetzung.

0.1003 g Sbst.: 0.0325 g Pt.

$(C_{12}H_{26}N_2.2HCl).PtCl_4$. Ber. Pt 32.06. Gef. Pt 32.46.

Das Goldsalz fällt sofort in schönen, gelben Nadeln aus. Unter dem Mikroskop taflige Krystalle, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Es lässt sich nicht umkrystallisiren, weil es sofort reducirtes Gold ausscheidet. Schmp. 181°.

0.1245 g Sbst.: 0.0557 g Au.

$C_{12}H_{26}N_2.2(HCl.AuCl_3)$. Ber. Au 44.80. Gef. Au 44.73.

Pikrat und Cadmiumsalz sind ölig.

Monoäthylamido-coniin, $C_5H_{10}N.C_3H_6.NH.C_2H_5$.

Das Bromid des Conhydrins wurde mit überschüssigem Monoäthylamin und etwas absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr durch 20

Stunden auf 120—130° erhitzt. Der farblose Röhreninhalt wurde wie früher verarbeitet und auch hier im Vorlauf ε-Coniceïn constatirt.

Bei der Destillation im Vacuum geht bei 105° und 16 mm Druck ein farbloses, basisches Oel über, das ähnlichen Geruch zeigt wie die früher beschriebene Base und in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Das specifische Gewicht d = 0.9001 bei 15°.

0.1051 g Sbst.: 0.2723 g CO_2, 0.1247 g H_2O.

$C_{10}H_{22}N_2$. Ber. C 70.58, H 12.94.
Gef. » 70.64, » 13.27.

Diese Base zeigt im Polarisationsapparat keine merkliche Ablenkung der Polarisationsebene.

Das Goldchloriddoppelsalz scheidet sich in wässriger Lösung als körniger, gelber Niederschlag aus, der in Alkohol leicht löslich ist. Schmp. 156—157°.

0.138 g Sbst.: 0.064 g Au.

$C_{10}H_{22}N_2.2(HCl.AuCl_3)$. Ber. Au 46.35. Gef. Au 46.37.

Das Platinsalz erhält man aus concentrirter, wässriger Lösung in schönen, röthlich gelben Nadeln, die in Alkohol schwer löslich sind. Schmp. 221—222° unter Zersetzung.

0.1250 g Sbst.: 0.0406 g Pt.

$(C_{10}H_{22}N_2.2HCl).PtCl_4 + 1H_2O$. Ber. Pt 32.60. Gef. Pt 32.48.

Das Pikrat ist sehr leicht löslich in Alkohol und konnte nicht erhalten werden.

Amido-coniin, $C_5H_{10}N.C_3H_6.NH_2$.

Das Bromid wird mit der zehnfachen Menge alkoholischen Ammoniaks im geschlossenen Rohr durch 10—12 Stunden auf 130—140° erhitzt. Der farblose Röhreninhalt wird eingedampft und durch Schütteln der schwach weinsauren Lösung mit Aether die höheren Bromide entfernt. Die Base wird mit Alkali abgeschieden und in Aether aufgenommen, dann mit Kaliumcarbonat getrocknet und im Vacuum destillirt. Die Hauptmenge siedet zwischen 95° und 99° bei 15 mm Druck. Sie ist farblos, stark basisch, in Alkohol und Aether leicht löslich. Das specifische Gewicht ist α = 0.9942 bei 15°. Der Drehungswinkel wurde mit $[\alpha]_D = -2.33°$ gefunden.

Das salzsaure Salz ist sehr hygroskopisch und konnte nicht in reinen und trocknen Krystallen erhalten werden.

Das Pikrat fällt mit alkoholischer Pikrinsäure erst ölig aus, krystallisirt aber bald in lichtgelben Lamellen aus.

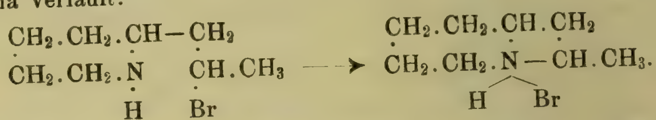
Das Platinsalz muss aus concentrirter, wässriger Lösung gefällt werden und krystallisirt dann in schönen, goldgelben Nädelchen aus.

ε-Coniceïn, gewonnen als Nebenproduct bei der Einwirkung der Amine auf die Bromide des Conhydrins und α-Pipecolyl-methylalkins.

Bei der Einwirkung des Diäthylamins auf das Bromid des Pipecolylmethylalkins müsste man zunächst annehmen, dass die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen würde:

$$C_5H_{10}N.CH_2.CH{<}^{CH_3}_{Br} + HN(C_2H_5)_2$$
$$= C_5H_{10}N.CH_2.CH{<}^{CH_3}_{N(C_2H_5)_2}.HBr.$$

Da aber das Pipecolylmethylalkin selbst im Piperidinring ein stark basisches Stickstoffatom enthält, konnte die Reaction auch so verlaufen, dass durch »intramolekulare Alkylirung« das Halogenatom zunächst mit dem Stickstoff im eigenen Molekül unter Bildung eines bicyclischen Coniceïns reagiren würde, ein Vorgang, welcher von dem Einen von uns bereits früher bei der Einwirkung von Natronlauge auf das Jodid des Pipecolylalkins nachgewiesen wurde und nach folgendem Schema verläuft:



Bei der Durchführung des Versuches hat sich nun gezeigt, dass die Reaction nach beiden Richtungen neben einander verläuft und zwar in ziemlich gleicher Ausbeute.

Genau dasselbe Verhalten zeigte nun auch das Bromid des Conhydrins gegenüber den Aminen. Auch hier ist der Reactionsverlauf gleichzeitig ein bimolekularer unter Bildung amidirter Coniine und ein monomolekularer unter Bildung eines tertiären, gesättigten Coniceïns, nämlich des von Hofmann und Lellmann durch Einwirkung von Natronlauge auf Jodconiin gewonnenen ε-Coniceïns.

Aus der vollständigen Uebereinstimmung des Reactionsverlaufes, sowie der weitgehendsten Aehnlichkeit der dabei entstehenden Producte, lässt sich abermals auf die bereits früher ausgesprochene Ansicht der chemischen Identität des Pipecolylmethylalkins mit dem Conhydrin schliessen.

Zur Ausführung der Versuche wurde der Vorlauf der früher beschriebenen Amidoconiine wiederholt fractionirt destillirt. Bei 151—152° ging ein farbloses Oel von starkem Coniceïngeruch über. Die Base wurde zur weiteren Reinigung mit alkoholischer Pikrinsäure in das sehr schwer lösliche und in langen Nadeln krystallisirende Pikrat übergeführt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren wurde abfiltrirt, mit Aether gewaschen und getrocknet. Es schmilzt dann bei 219—220°

unter Zersetzung. Das Pikrat wurde mit Salzsäure zerlegt, die ausgeschiedene Pikrinsäure filtrirt, das Filtrat schwach alkalisch gemacht und das Coniceïn mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat wird stark alkalisch gemacht und das Coniceïn durch Schütteln mit Aether aufgenommen. Aus der mit Aetzkali getrockneten ätherischen Lösung wird der Aether sehr vorsichtig abgedampft und das Coniceïn fractionirt destillirt. Es geht alles bei 150—151° über. Die so erhaltene Base zeigt Rechtsdrehung $[\alpha]_D = + 37^0$.

Das Goldsalz fällt in Form eigelber Flocken aus, die, aus heissem Wasser umkrystallisirt, in schönen, eigelben Nadeln erhalten werden. Schmelzpunkt 171°.

0.101 g Sbst.: 0.0403 g Au.

$C_8H_{15}N.(HCl.AuCl_3)$. Ber. Au 42.40. Gef. Au 42.57.

Das Jodäthylat fällt aus der ätherischen Lösung der Base und der entsprechenden Menge Jodäthyl nach längerem Stehen als schneeweisses Krystallpulver aus. Schmp. 177°.

Das Jodäthylat, mit frisch gefälltem Chlorsilber längere Zeit erwärmt, liefert das entsprechende Chlorid, welches mit Platinchlorid ein schönes, körniges Platinsalz liefert. Schmp. 210°.

Die völlige Uebereinstimmung der Eigenschaften sowohl der freien Base, als auch ihrer Salze mit dem von A. W. Hofmann und Lellmann aus Jodconiin erhaltenen ε-Coniceïn beweist die Identität beider Basen.

Ebenso wie bei der Verarbeitung des Conhydrins wurde auch bei der Einwirkung des Diäthylamins auf das Bromid des Pipecolylmethylalkins im Vorlauf ein Coniceïn gefunden, das in seinen Eigenschaften mit dem soeben beschriebenen übereinstimmt. Dasselbe wurde in das Pikrat übergeführt und dabei ganz ähnliche gelbe Nadeln vom Schmp. 219—220° erhalten. Das Pikrat wurde ebenfalls mit Salzsäure zerlegt, die Pikrinsäure abfiltrirt, und das alkalische Filtrat mit Wasserdampf destillirt. Das Coniceïn wurde aus dem stark alkalisch gemachten Destillat mit Aether extrahirt. Es zeigt den gleichen Siedepunkt 150—152° und denselben Geruch wie die active Base.

Das Goldsalz ist ebenfalls von ähnlichem Aussehen und gleichem Verhalten. Es schmilzt bei 171°.

0.1089 g Sbst.: 0.0464 g Au.

$C_8H_{15}N.(HCl.AuCl_3)$. Ber. Au 42.40. Gef. Au 42.60.

Auch diese Base giebt ein vollständig ähnlich aussehendes Jodäthylat vom Schmp. 176—177°; es wurde durch Erwärmen mit frisch gefälltem Chlorsilber in das Chlorid übergeführt und dieses mit Platinchlorid in das Platinsalz verwandelt. Schmp. 210—211°.

0.1027 g Sbst.: 0.0277 g Pt.

$(C_8H_{15}N.C_2H_5Cl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 27.21. Gef. Pt 26.97.

577. A. Bogojawlensky und J. Narbutt: Esterificirungsversuche.

(Eingeg. am 1. Oct. 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Man hat schon auf verschiedene Weise das Ziel, aus Säure und Alkohol eine der theoretischen Ausbeute möglichst nahekommende Menge Ester zu erhalten, verfolgt. Eine der gebräuchlichsten Veresterungsmethoden ist dabei die, die Esterbildung in Gegenwart wasserentziehender Substanzen stattfinden zu lassen. Hierbei sind am meisten Salzsäure resp. Schwefelsäure für die aliphatischen Alkohole und Phosphoroxychlorid für die Phenole in Anwendung gekommen.

Von anorganischen Salzen, die Wasser aufnehmen können, scheint bisher nur Kaliumbisulfat benutzt worden zu sein[1]), obwohl auch andere anorganische Salze, wie solche, welche Krystallwasser binden, in entwässertem Zustande Anwendung finden könnten.

Von solchem Gedanken ausgehend, wurden bei den meisten der hier vorliegenden Esterificirungsversuchen zur Beseitigung des sich bei der Reaction bildenden Wassers Salze benutzt, deren Krystallwasser vorher durch genügendes Erhitzen entfernt worden war. Sie wurden zur alkoholischen Lösung der Säure zugeschüttet.

Als erstes versuchten wir Natriumsulfat; es ergab kein positives Resultat, wie aus der Tabelle ersichtlich ist. Da das Natriumsulfat sein Krystallwasser sehr leicht, schon beim Liegen an der Luft, verliert, so konnte das entwässerte Salz, auch bei der Versuchstemperatur kein Wasser aufnehmen.

Bei dieser Gelegenheit sei die Besprechung einer Mittheilung von Simons durch Lassar-Cohn[2]) erwähnt, in welcher die Benutzung von entwässertem Natriumsulfat zur Beseitigung des Wassers empfohlen wird, und zwar meint Lassar-Cohn, müsse man das Salz in die Flüssigkeit geben. Wie aus unseren Versuchen erhellt, eignet es sich nicht dazu.

Ferner wurden schwefelsaure Salze von Schwermetallen probirt, und es gelangten zur Verwendung: Eisenoxydul-, Nickel-, Mangan-, Kupfer-, Kobalt-, Zink-Sulfat.

Da sich die Salze beim starken Erhitzen resp. Glühen zu einem kleinen Theil zersetzten und sich freies Schwefelsäureanhydrid bildete, so wurde, um den Einfluss, welchen das Schwefelsäureanhydrid auf die Esterbildung ausübt, zu constatiren, für einige Versuche das geglühte Salz tüchtig im Soxhlet-Apparat mit Aethylalkohol gewaschen.

[1]) Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien, 1903, S. 538.

[2]) loc. cit., S. 527.

Diese Versuche wurden mit Bernsteinsäure und Aethylalkohol ausgeführt. In der Tabelle (S. 3348) ist das vom Schwefelsäureanhydrid befreite Salz mit »gereinigt«, das andere nicht näher bezeichnet worden.

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, dass das Reinigen beim Ferrosulfat die Ausbeute an Ester stark herabdrückt (um ca. 50 pCt.), wogegen dieses beim Kupfersulfat weniger zu bemerken ist. Doch muss man wohl annehmen, dass auch hier die Reinigung von Einfluss gewesen sein dürfte, besonders bei Berücksichtigung der in beiden Versuchen angewandten relativen Mengen Kupfersulfat. Betrachtet man dieses Ergebniss von der praktischen Seite, so kommt man zu dem Schluss, dass geglühtes Salz ungereinigt gebraucht werden soll.

Fasst man nun ferner den Einfluss, welchen die verschiedenen Sulfate auf die Esterbildung ausüben, ins Auge, so bemerkt man, dass Kupfersulfat, wenn man die gereinigten Salze untereinander vergleicht, die beste Ausbeute giebt. Da es anfangs erwünscht schien, mit einem gereinigten Salze zu arbeiten, und da dennoch die Ausbeute eine gute sein sollte, so wurde beschlossen, Kupfersulfat zu verwenden. Später wurde nur noch ungereinigtes Salz benutzt. Die Verwerthung von Kupfersulfat für den Esterificirungszweck war auch noch infolge der Billigkeit dieser Verbindung und ihrer daher möglichen technischen Verwendbarkeit von Interesse.

Ausser den genannten Salzen, die aus der Lösung (Reactionsflüssigkeit) Krystallwasser aufnehmen und dadurch wasserentziehend wirken können, wurde noch das Kaliumpyrosulfat probirt. Auch dieses Salz dürfte technische Verwendung für den Estergewinnungszweck finden können.

Von diesen beiden Salzen wurden in den allermeisten Fällen solche Mengen berechnet, dass, falls mit Kupfersulfat operirt wurde, welches beim Entwässern bis 100° ca. 9.2 pCt. Krystallwasser behält und somit bei dieser Temperatur etwa 30—35 g aufnehmen kann, mehr als zur völligen Bindung des bei der Reaction sich bildenden Wassers erforderlich, vorhanden war; falls mit Kaliumpyrosulfat gearbeitet wurde, nahm man zumeist soviel davon, als ob das gesammte Wasser, das sich bildete, mit dem Pyrosulfat sich zu saurem Sulfat vereinigen würde. Aber selbst wenn der letzte Vorgang bis zu Ende stattfinden würde, ergäbe sich insofern ein Ueberschuss an wasserentziehender Substanz, als dem sauren Sulfat durch Alkohol unter Bildung des Neutralsalzes Schwefelsäure entzogen wird, welche nun ihrerseits auf die Esterbildung beschleunigend einwirkt. (Dabei setzt sie sich zum Theil in Aethylschwefelsäure um.)

Durch den beschriebenen Vorgang konnten genügende Mengen Schwefelsäure in Freiheit gesetzt werden, um einen sehr merklichen

Einfluss auf die Esterbildung auszuüben, wie auch aus unseren Versuchen mit geringen Mengen Schwefelsäure ersichtlich ist[1]).

Wo der Einfluss des entwässerten Salzes, wie auch der in Freiheit gesetzten Schwefelsäure (anzunehmen ist, dass auch in den Versuchen mit den anderen schwefelsauren Salzen von den organischen Säuren eine Quantität Schwefelsäure frei gemacht wird) nicht ausreichte[2]), da wurde in einigen Fällen Zuflucht zu einer kleinen Zugabe von Schwefelsäure genommen, um eine gute Ausbeute zu erzwingen.

Beide Salze, Kupfersulfat und Kaliumpyrosulfat, unterscheiden sich bedeutend in ihrer Wirkungsweise von einander: während das Kaliumpyrosulfat sowohl für die aliphatischen, als auch für die aromatischen Säuren gute Resultate giebt, scheint Kupfersulfat nur bei den aliphatischen Säuren gut zu wirken. — Mit Kupfersulfat und Schwefelsäure erzielt man jedoch auch bei aromatischen Säuren gute Ausbeuten an Ester, z. B. Benzoësäure- und Zimmtsäure-Aethylester; ja in beiden Fällen erhält man mit Kupfersulfat + Schwefelsäure sogar mehr als mit Kaliumpyrosulfat.

Ueberhaupt hob die Schwefelsäure in der zugefügten Menge in fast allen Fällen die Ausbeuten, nur beim Gallussäureäthylester wurde sie in mehreren wiederholten Versuchen verringert gefunden (dieses ist auch das einzige Mal, wo Kaliumpyrosulfat und Schwefelsäure zugleich angewendet wurden). Die aufsteigende Reihenfolge der guten Ausbeuten in Abhängigkeit von entwässertem Salz und Schwefelsäure ist etwa so: 1. Mit Schwefelsäure allein, 2. mit entwässertem Salz allein, 3. mit entwässertem Salz und Schwefelsäure. 1. und 2. können ihre Stellungen tauschen. Die Concentrationen der hinzugefügten Schwefelsäure wechselten in den Versuchen zwischen 2.5 und 10 pCt.

Schliesslich wurde als wasserentziehendes Mittel noch ein Zeolith geprüft. — Da bei einer wünschenswerthen theoretischen Betrachtung der Veresterung mittels entwässerter Salze die durch die organischen Säuren vermuthlich in Freiheit gesetzte Mineralsäure auf den Vorgang in gewissem Sinne störend wirkt und diese wasserentziehenden Mittel überhaupt starke Säuren enthalten, so wäre es erwünscht, eine Verbindung, deren Einfluss rein wasserentziehend, ohne störende Nebenwirkungen wäre, ausfindig zu machen. — Der Chabasit, der zur Verwendung gelangte, wurde fein gepulvert und bei 300° getrocknet. Das bis zu dieser Temperatur abgegebene Wasser wird unter gün-

[1]) Vergl. Emil Fischer und Arthur Speier, diese Berichte 28, 3252 [1895].

[2]) Hier möge darauf hingewiesen werden, dass die oben genannten Salze (z. B. Kupfersulfat) möglicher Weise auch als Contactsubstanzen wirken.

stigen Bedingungen vollständig wieder aufgenommen. Bei den an verschiedenen Orten gefundenen Krystallexemplaren wechselt diese Wasseraufnahmefähigkeit nach Hintze[1]) recht stark, geht aber nie unter 10 pCt. herunter, wobei das bis 100° aufzunehmende Wasser schon abgerechnet ist. Zur Absorption von 1 g Wasser genügen daher etwa 9 g bei 300° geglühten Chabasits; im weiter unten beschriebenen Versuch wären also ca. 16 g zur völligen Bindung des sich bildenden Wassers erforderlich gewesen; es ist hier jedoch bedeutend mehr genommen worden. Leider wurden aber keine positiven Resultate erzielt.

Es wurden nun an etwa 14 Säuren mit Aethylalkohol Versuche ausgeführt, von welchen nicht alle in der Tabelle aufgeführt worden sind, z. B. die Wiederholungen, die nichts Neues ergaben. Am Schlusse der Abhandlung werden noch einige negative Resultate mitgetheilt werden.

In der Tabelle auf S. 3348 sind die Ergebnisse zusmmengestellt, welche mit Hülfe der oben genannten Substanzen erhalten wurden. Zum Vergleich und, um die esterificirende Wirkung der Salze in das rechte Licht zu rücken, sind Malonsäure und Bernsteinsäure je einmal nur mit Alkohol erhitzt und nachher titrirt worden; ebenso wurde die gebildete Menge Essigsäureäthylester durch Titriren ermittelt. In allen anderen Fällen wurde der Ester präparativ gewonnen, wobei erhebliche Verluste unvermeidlich sind, sodass man in einigen Fällen die Esterbildung, als quantitativ verlaufen, ansehen kann. Einige Male konnte auch beobachtet werden, dass die Abscheidungsmethode des gebildeten Esters an einer zu geringen Ausbeute schuld war. Deshalb wurde in einigen Versuchen die Abscheidungsmethode etwas modificirt, worauf gleich die Ausbeute sich erheblich besserte. In anderen Fällen wurden andere Factoren berücksichtigt, jedoch lange nicht genug, als dass man annehmen könnte, man hätte die besten Bedingungen gefunden. So z. B. wurde nur bei der Salicylsäure die Dauer des Erhitzens in den Versuchen mit Kupfersulfat + Schwefelsäure in etwas weiteren Grenzen geändert: einmal 5 Stunden und ein anderes Mal $12^1/_2$ Stunden, wobei allerdings die Behandlungsweise des Reactionsgemisches im ersten Versuch sich von der im zweiten etwas unterschied: im ersten Falle wurde fast kein Ester constatirt, im zweiten 50 pCt. Anzunehmen ist, dass die Ausbeuten so ziemlich in allen Fällen mit mittleren Ausbeuten bei einer entsprechenden Wahl der Reactionsbedingungen noch erhöhbar sind. Die dazu nothwendigen Bedingungen aufzusuchen, sowie überhaupt die vorliegende Esterificirungsmethode weiter zu prüfen und so zu begründen, wird die Aufgabe für eine spätere Arbeit sein.

[1]) Hintze, Handbuch der Mineralogie, Bd. II, S. 1774—1785 [1897].

Tabelle.

Säure		Alkohol		Die Reaction beschleunigende Substanz	Siedezeit	Ausbeute an neutralem Ester	
Bernsteinsäure	20.0 g	Aethylalkohol	80 g	$FeSO_4$ 25 g gerein.	4 Stdn.	10.0 g	34 pCt
»	20.0 »	»	80 »	$ZnSO_4$ 20 » »	5 »	12.0 »	41 »
»	20.0 »	»	80 »	$CoSO_4$ 20 » »	5 »	20.0 »	68 »
»	20.0 »	»	80 »	$CuSO_4$ 25 » »	4 »	23.0 »	78 »
»	20.0 »	»	80 »	Na_2SO_4 25 »	4 »	keine Ausbeute	
»	20.0 »	»	80 »	$MnSO_4$ 25 »	6 »	22.0 g	75 pCt
»	100.0 »	»	250 »	$CuSO_4$ 65 »	5 »	118.0 »	80 »
»	20.0 »	»	80 »	$FeSO_4$ 25 »	4 »	25.0 »	85 »
»	20.0 »	»	80 »	$NiSO_4$ 25 »	4 »	25.0 »	85 »
»	5.9000 »	»	29.5 »	—	4 »	—	9.0 »
Essigsäure	12.1936 »	»	15.9 »	$CuSO_4$ 17.7 g gerein.	4 »	—	81.1 »
Propionsäure	15.1 »	»	15.9 »	» 17.8 » »	4 »	3.0 g	14 »
»	15.0 »	»	12 »	H_2SO_4 1 g	$3\frac{1}{2}$ »	10.4 »	50 »
»	15.0 »	»	12 »	$CuSO_4$ 35 g + H_2SO_4 1 g	$3\frac{1}{2}$ »	13.0 »	62 »
»	15.0 »	»	35 »	$CuSO_4$ 35 g + H_2SO_4 1 g	6 »	7.0 »	33 »
n-Buttersäure	17.9 »	»	15.9 »	$CuSO_4$ 18.0 g gerein.	4 »	4.1 »	17 »
»	17.0 »	»	12 »	H_2SO_4 1 g	4 »	8.9 »	40 »
»	17.0 »	»	12 »	$CuSO_4$ 35 g + H_2SO_4 1 g	4 »	11.0 »	49 »
»	17.0 »	»	34 »	$CuSO_4$ 35 g + H_2SO_4 1 g	6 »	5.0 »	22 »
i-Valeriansäure	15.0 »	»	10 »	$CuSO_4$ 25 g + H_2SO_4 1 g	4 »	15.0 »	79
Malonsäure	10.0351 »	»	24.4 »	—	5 »	—	8.8
»	10.0 »	»	24.0 »	Chabasit 23.2 g	5 »	—	10
»	20.0 »	»	80 »	$CuSO_4$ 20 g	6 »	21.0 g	68
»	20.0 »	»	80 »	$K_2S_2O_7$ (zerstoss.) 30 g	7 »	21.0 »	68
»	20.0 »	»	80 »	» (in Stangen) 20 »	9 »	20.0 »	65
»	20.0 »	»	80 »	$CuSO_4$ 25 g gerein.	7 »	12.0 »	42
Citronensäure	20.0 »	»	80 »	» 20 » »	5 »	keine Ausbeute	
Benzoësäure	25.0 »	»	80 »	H_2SO_4 1 g	4 »	12.0 g	65 pCt
»	15.0 »	»	36 »	$CuSO_4$ 30 g + H_2SO_4 1 g	4 »	17.0 »	92
»	15.0 »	»	36 »	$K_2S_2O_7$ 20 g	12 »	13.0 »	84
»	12.5 »	»	80 »	$CuSO_4$ 30 g + H_2SO_4 1 g	5 »	keine Ausbeute	
Salicylsäure	15.0 »	»	40 »	$CuSO_4$ 30 g + H_2SO_4 1 g	$12\frac{1}{2}$ »	9.0 g	50 pCt
»	15.0 »	»	40 »	$K_2S_2O_7$ 20 g	12 »	15.0 »	62
»	20.0 »	»	80 »	$CuSO_4$ 17.4 g	5 »	keine Ausbeute	
o-Nitrobenzoësäure	10.0 »	»	32 »	$K_2S_2O_7$ 12 g	5 »	10.5 g	90 pCt
»	10.0 »	»	30 »	$CuSO_4$ 20 »	4 »	10.0 »	67
Phtalsäureanhydrid	10.0 »	»	80 »				

Säure		Alkohol		Die Reaction beschleunigende Substanz		Siedezeit	Ausbeute an neutralem Ester	
Gallussäure	15.0 g	Aethylalkohol	40 g	H_2SO_4	3 g gerein.	$4\frac{1}{2}$ Std.	13.0 g	74 pCt.
»	15.0 »	»	40 »	$K_2S_2O_7$	23 »	$5\frac{1}{4}$ »	14.0 »	80 »
»	15.0 »	»	40 »	$K_2S_2O_7$	23 » + H_2SO_4 1 g	$5\frac{1}{4}$ »	8.0 »	46 »
»	15.0 »	»	40 »	$K_2S_2O_7$	23 g + H_2SO_4 2 g	$5\frac{1}{4}$ »	9.0 »	51 »
Zimmtsäure	15.4 »	»	46 »	$K_2S_2O_7$	22 g	5 »	14.1 »	77 »
»	15.0 »	»	45 »	$CuSO_4$	35 » + H_2SO_4 1 g	$4\frac{1}{6}$ »	16.0 »	90 »
Mandelsäure	14.5 »	»	46 »	$K_2S_2O_7$	22 g	5 »	8.6 »	50 »

Nun wollen wir uns zur Beschreibung der Esterdarstellung bei den einzelnen Säuren, soweit sie deren bedarf, wenden und einige Bemerkungen daran anknüpfen.

Zuerst wurden, wie schon mitgetheilt worden, Versuche mit Bernsteinsäure und Aethylalkohol gemacht. Das Verfahren war in allen Fällen etwa folgendes: Die angegebenen Mengen Bernsteinsäure, Aethylalkohol und Salz wurden in einen Siedekolben gebracht, die Mischung am Rückflusskühler eine Zeit lang zum Sieden erhitzt, darauf abgekühlt, die Flüssigkeit vom festen Rückstande abgegossen, der Rückstand ordentlich mit Alkohol ausgewaschen, filtrirt, der überschüssige Alkohol zum grössten Theil abdestillirt, darauf das Gemisch in Wasser gegossen, mit Natriumcarbonat neutralisirt und der Ester ausgeäthert. Danach wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet und fractionirt. Die beste Ausbeute (mit Eisensulfat oder Nickelsulfat) betrug 85 pCt. der Theorie; mit Kupfersulfat wurden 80 pCt. erhalten. — E. Fischer und A. Speier[1]) erhielten mit 10-procentiger Schwefelsäure 74 pCt.; Markownikoff[2]) erhielt 86 pCt. rohen Ester. — Da dieser Ester bei den organischen Synthesen viel Anwendung findet, so sind die von uns hier angeführten Ausbeuten von besonderem Interesse. Die Gewinnung ist insofern bequem, als man auch nach dem Decantiren ohne weiteres fractioniren kann.

Die Essigsäureäthylester-Bildung fand in Gegenwart von Kupfersulfat statt. Erhitzt man äquimolekulare Mengen Essigsäure und Aethylalkohol, so bilden sich nach Menschutkin[3]) bei 154° in der ersten Stunde 46.95 pCt. der theoretischen Menge Ester, nach 4 Stunden 63.72 pCt., im Grenzzustande sind 66.6 pCt. Säure verestert worden; demnach ist nach 4 Stunden der Grenzzustand sehr nahe erreicht worden. In unserem Falle hier wurden auf 1 Mol. Säure 1.7 Mol. Alkohol genommen, wodurch die Grenze weiter rückt; die Rechnung ergiebt für diese Mengenverhältnisse ca. 80 pCt. Ester im Grenzzustande, nach 4 Stunden würden sich analog dem ersten Falle bei 154° also etwa 76—77 pCt. Ester gebildet haben müssen. Bei unserem Versuch war die Temperatur jedoch viel niedriger, und es wurden

[1]) Diese Berichte 28, 3252 [1895]. [2]) loc. cit. 6, 1177.

[3]) Journ. der Russ. phys.-chem. Gesellschaft 10, 276.

trotzdem nur ca. 19 pCt. Säure constatirt. — Der Versuch wurde hier und auch in den anderen Fällen, wo titrirt wurde, nur dass dort durch die Abwesenheit von Kupfersulfat die Procedur sich bedeutend vereinfacht, so ausgeführt: In einen Siedekolben von ca. 200 ccm Inhalt wurden die angegebenen Mengen Säure, Alkohol und Kupfersulfat gebracht und das Gemisch 4 Stunden lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung vom Kupfersulfat abfiltrirt, das Kupfersulfat mit absolutem Alkohol ordentlich durchgewaschen, die Lösung mit Eisstücken gekühlt und mit Wasser verdünnt, in einen Messkolben gebracht, mit Wasser aufgefüllt bis zur Marke und mit $^n/_{10}$-Natronlauge titrirt. — Nicht unerwähnt darf bleiben, dass die gefundene Menge Säure hier einen Rückschluss auf die absolute Menge gebildeten Essigsäureesters nicht in vollem Umfange gestattet und zwar aus folgenden Gründen. Einestheils setzt sich Essigsäure mit Kupfersulfat zu $(CH_3.COO)_2Cu$ und freier Schwefelsäure um. Diese wird, da sie sich wohl nicht in grosser Menge bildet, durch den grossen molekularen Ueberschuss an Alkohol fast vollständig in Aethylschwefelsäure verwandelt, die nun anstatt der doppelt-molekularen Menge Essigsäure titrirt wird und somit weniger Säure finden lässt. — Vermuthlich sind jedoch die Mengen, um welche es sich handelt, nicht bedeutend. — Andererseits wird beim Verdünnen mit Wasser ein Theil des Esters verseift, wodurch die unverändert gebliebene Menge Säure grösser gefunden wird. — Da beide Fehler gering sein müssen und entgegengesetzte Zeichen haben, so darf wohl angenommen werden, dass sich in unserem Beispiel nicht weniger als 80 pCt. Ester gebildet haben. — Markownikoff[1]) erhielt 96 pCt. Ester.

Bei der Darstellung des Propionsäureäthylesters ergab die Esterificirung mit Kupfersulfat allein nur 14 pCt. Ester. Das Darstellungsverfahren war das gleiche wie beim Bernsteinsäureäthylester angegeben. — In einem weiteren Versuch wurde Schwefelsäure hinzugefügt, ausserdem die Menge Kupfersulfat erhöht; dabei wurden 33 pCt. Ester erhalten. — Eine dritte Probe mit nur etwas mehr als einem Aequivalent Aethylalkohol ergab 62 pCt. Ester. Hier wurde direct zum Reactionsgemisch nach dem Erkalten Wasser und Eis bis zur Lösung des grössten Theils vom Kupfersulfat hinzugefügt, neutralisirt, ausgeäthert etc. — Eine Probe mit Schwefelsäure allein ergab weniger Ester als bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kupfersulfat. — Linnemann[2]) erhielt 73 pCt. rohen Esters, nach dem Fractioniren 50 pCt. vom rohen, mithin etwa 36—37 pCt. reinen Ester.

n-Buttersäureäthylester wurde gleichfalls in 4 Proben analog dem Propionsäureäthylester erhalten. Die beste Ausbeute betrug 49 pCt. der Theorie. Auch hier wurde bei Anwendung von Schwefelsäure weniger Ester constatirt, als bei Anwendung von Kupfersulfat + Schwefelsäure. — Pelouze und Gélis[3]) geben die Ausbeute höher an (im Gewicht der angewandten Säure). Doch sagen sie nicht, ob es sich bei ihnen um reinen oder rohen Ester handelt.

i-Valeriansäureäthylester wurde wie die 3. Probe von Propionsäureäthylester gewonnen.

[1]) loc. cit. [2]) Ann. d. Chem. 160, 218.
[3]) Ann. d. Chem. 47, 248.

Da die drei vorgenannten Ester recht leicht von Wasser zersetzt werden, so werden die Ausbeuten möglicherweise durch die Proceduren des Lösens von Kupfersulfat und des Neutralisirens stark beeinträchtigt, da hierzu immerhin recht viel Zeit nöthig ist.

An der Malonsäureäthylester-Bildung sollte die Wirkung entwässerten Chabasits auf die Esterbildung beobachtet werden. Dazu wurde der Chabasit fein gepulvert und bis 300° bis zum constanten Gewicht geglüht. Das abgegebene Wasser nimmt er in wasserhaltiger Umgebung wieder auf. Nun absorbirt er aber auch in entwässertem Zustande Alkohol, Aether und verschiedenes andere. Es kam nur darauf an, ob das sich bildende Wasser den Alkohol aus dem Chabasit erfolgreich und schnell genug zu verdrängen im Stande ist. Nach 5-stündigem Sieden am Rückflusskühler hatten sich 10 pCt. Ester gebildet; ohne Chabasit wurden nach 5-stündigem Sieden 8.8 pCt. Ester constatirt. Aus dem Versuche ist zu schliessen, dass der Chabasit als entwässerndes Mittel hier nicht verwendbar ist, denn der Unterschied von 1 pCt. rührt wohl daher, dass die Malonsäure zu diesem Versuch nur mit einer Genauigkeit von 1 pCt. abgewogen wurde. — Die Darstellung des Malonsäureesters in den anderen Fällen war der beim Bernsteinsäureester beschriebenen gleich. Die beste Ausbeute betrug 68 pCt. Conrad[1]) giebt 70 pCt. der theoretischen Ausbeute an.

In dem mit Citronensäure gemachten Versuch ist die Ausbeute ungenügend ausgefallen. Hier ist eine Wiederholung unter anderen Bedingungen durchaus nöthig. E. Fischer und A. Speier[2]) erhielten mit 10 pCt. Schwefelsäure 65 pCt., mit Salzsäure 67 pCt. der Theorie.

Die Darstellung des Benzoësäureäthylesters mittelst Kupfersulfat gelang nicht, ebenso wenig wie bei den anderen aromatischen Säuren. Die beste Ausbeute (92 pCt. der Theorie) wurde mit Kupfersulfat + Schwefelsäure erzielt; E. Fischer und A. Speier[3]) erhielten mit 10 pCt. Schwefelsäure 90 pCt.

Beim ersten Darstellungsversuch von Salicylsäureäthylester mittelst Kupfersulfat + Schwefelsäure schied sich nach dem Abdestilliren des überschüssigen Alkohols und Eingiessen des Reactionsgemisches in Wasser kein Oel aus. Möglicherweise war zuviel Alkohol, der den Ester in Lösung zurückhielt, zurückgeblieben; vielleicht war aber auch die Siedezeit zu kurz bemessen gewesen. Bei einer Wiederholung wurde 12½ Stunden gekocht; Ausbeute 50 pCt. der Theorie. Mit Kaliumpyrosulfat wurden 62 pCt. Ester erhalten. E. Fischer und A. Speier[4]) erzielten mit 20 pCt. Schwefelsäure 54 pCt.

Phtalsäureäthylester wurde aus dem Anhydrid und Aethylalkohol mit Hülfe von Kupfersulfat gewonnen. Dies war der einzige Fall, wo bei den untersuchten aromatischen Säuren Kupfersulfat auf den Esterificirungsvorgang beschleunigend wirkte. Die Ausbeute betrug 67 pCt. E. Fischer und A. Speier[5]) erhielten mit 1.5 pCt. Säure 63 pCt. Ester.

Gallussäureäthylester wurde auf die folgende Art dargestellt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit Baryumcarbonat neutralisirt, der überschüstige Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Aether aus-

[1]) Ann. d. Chem. **204**, 126.
[2]) l. c. [3]) l. c. [4]) l. c. [5]) l. c.

gezogen (es wurden jedesmal dazu 100 g Aether verwendet). Die ätherische Lösung des Esters wurde zur Trockne eingedampft und der Ester aus heissem Wasser (100 g) einmal umkrystallisirt. Die Schmelzpunkte der einzelnen Fractionen waren von einander verschieden, lagen aber stets über 140°. (Etti[1]) giebt als Schmelzpunkt des reinen Esters 141°, Ernst und Zwenger[2]) 150° und Grimaux[3]) 158° an.) Dadurch, dass stets dieselben Mengen Aether und Wasser angewendet wurden, konnte die Differenz der Estermengen in den verschiedenen Versuchen recht gut zum Ausdruck gebracht werden. Mit Kaliumpyrosulfat + Schwefelsäure wurde eigenthümlicher Weise weniger Ester erhalten als mit Kaliumpyrosulfat oder Schwefelsäure allein. Mit Kupfersulfat + Schwefelsäure gelang die Darstellung dieses Esters nicht; als das Reactionsgemisch neutralisirt wurde, bildete sich in kürzester Zeit eine braune, zähe Masse, die beim Ausziehen mit Aether sehr wenig Ester gab. Was für Vorgänge (Reduction?) sich dabei abgespielt haben mögen, blieb unconstatirt.

Mandelsäureäthylester wurde nur in einer Probe mit Hülfe von Kaliumpyrosulfat dargestellt. Beim Fractioniren unter gewöhnlichem Druck zersetzte sich ein Theil, weshalb die Ausbeute zu niedrig ausfiel: 50 pCt. E. Fischer und A. Speier[4]) erhielten 67.5 pCt. Ester mit 1 pCt. Salzsäure.

Will man nun aus dem Vorstehenden einen Schluss ziehen, so muss er günstig für die hier ausgeführte Methode ausfallen. In den meisten Fällen, wo sich die Ausbeuten noch nicht den theoretischen nähern, wird wohl durch eine glücklichere Wahl der Reactionsbedingungen resp. Abscheidungsmethoden das Fehlende sich ergänzen lassen. Hervorgehoben mag noch werden, dass diese Methode sich besonders gut zur Veresterung solcher Säuren resp. Alkohole eignen mag, welche durch concentrirte Mineralsäuren sehr stark angegriffen werden.

Schliesslich müssen noch einige negative Resultate, welche sich bei den Versuchen herausstellten, Erwähnung finden.

Es wurden z. B. Esterificirungsversuche auch an einem tertiären Alkohol, dem Trimethyl-carbinol, mit Essigsäure resp. Malonsäure angestellt und zwar unter Anwendung von Kupfersulfat; doch ohne Erfolg; es bildete sich *i*-Butylen, und beim Eingiessen des Reactionsgemisches in Wasser schieden sich nur einige ölige Tropfen ab.

Ferner wurde probirt, Salol mit Hülfe von Kaliumpyrosulfat herzustellen: es wurde aber kein Salol erhalten.

Endlich gaben auch α- und β-Naphtol mit Aethylalkohol wenig Aether bei Anwendung von Kaliumpyrosulfat. Dagegen ist die Darstellung von Naphtoläthern mittels Diäthyl- resp. Dimethyl-Sulfat von ausgezeichnetem Erfolg begleitet. Diese wird in einer anderen Mittheilung aus dem hiesigen Laboratorium erwähnt werden.

---

[1]) Diese Berichte 11, 1882 [1878].
[2]) Ann. d. Chem. 159, 28.
[3]) Bull. soc. chim. 2, 94.
[4]) l. c.

Soviel nun aus Letzterem und dem Vorhergehenden ersichtlich ist, scheint die gegebene Esterificirungsmethode sich für primäre Alkohole [1]) (secundäre wurden nicht geprüft, doch werden wohl auch hier günstige Resultate zu erwarten sein) und organische Säuren zu eignen.

Dorpat, Chemisches Universitätslaboratorium, im September 1905.

---

578. A. Eibner: Zur Abhandlung von Hrn. A. Scholze: Ueber α'-Methyl-α-pyrophtalon.

(Eingegangen am 9. October 1905.)

Hr. Scholze[2]) stellte für die Natriumverbindung des von ihm dargestellten α'-Methyl-α-pyrophtalons die Formel

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C:CNa.C_5H_3N.CH_3\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle O$$

auf und fügte bei, dass diesem himberroth gefärbten Salze nach der »Eibner'schen Theorie« obige Constitution zukomme.

Ich bemerke hierzu zunächst, dass ich die bisher untersuchten Chinophtalone und auch das Pyrophtalon von H. v. Huber[3]) als Indandione auffasse und daher für das α'-Methyl-α-pyrophtalon bis zum Gegenbeweis die Formel

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle CH.C_5H_3N.CH_3$$

annehme. Es steht dahin, ob die asymmetrische Form bei Chino- und Pyro-Phtalonen die einzig stabile zu werden vermag. Nach meinen bisherigen Erfahrungen ist sie die labile, manchmal überhaupt nicht auftretende[4]). Hr. Scholze hat die asymmetrische Formel seines Pyrophtalons nicht bewiesen.

Ich kann ferner keinen Anspruch darauf machen, die Hypothese von der Constitution der Alkaliverbindungen der Phtalone meine eigene zu nennen. Ich wendete lediglich die Theorie der Pseudosäuren von Hantzsch auf den vorliegenden Fall an.

---

[1]) Methylalkohol wurde gleichfalls gut esterificirt.

[2]) Diese Berichte 38, 2806 [1905]. [3]) Diese Berichte 37, 3023 [1904].

[4]) Vergl. A. Eibner und H. Merkel, diese Berichte 35, 1656 und 2297 [1902]; 37, 3006 [1904]. A. Eibner, diese Berichte 36, 1860 [1903]; A. Eibner und K. Hofmann, diese Berichte 37, 3011, 3018; A. Eibner, diese Berichte 37, 3605 [1904]; A. Eibner, Chemiker-Zeitung 28, No. 100 [1904].

Nach meiner Auffassung über die Constitution der beständigen Phtalone und mit Zuhülfenahme der Hantzsch'schen Theorie wäre die Natriumverbindung des α'-Methyl-α-pyrophtalons wie folgt zu formuliren:

$$C_6H_4 \langle {C:O \atop C.ONa} \rangle C.C_5H_3N.CH_3.$$

Es muss Hrn. Scholze überlassen bleiben, die von ihm angenommene Formel zu vertheidigen.

---

579. Hans H. Pringsheim: Ueber gefärbte und ungefärbte Diimine.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Harvard-Universität.]

(Eingegangen am 1. October 1905.)

Durch die Einwirkung von Brom auf 2.6-Dibrom-*p*-phenylendiamin haben Jackson und Calhane[1]) einen grünen Niederschlag erhalten, der als ein unreines Bromhydrat des 2.6-Dibrom-*p*-phenylendiimins angesprochen wurde. Auf demselben Wege wurde aus unsubstituirtem *p*-Phenylendiamin ein blaues Salz erhalten, das jedoch bei Zusatz von mehr Brom in den grünen Niederschlag überging. Nachdem nachgewiesen war, dass diese beiden Bromatome auch so in den Kern eintreten, wurde direkt vom 2.6-Dibrom-*p*-phenylendiamin ausgegangen, das in absolut-ätherischer Lösung den durch das blaue Dibromhydrat nicht verunreinigten Niederschlag gab. Durch Titration mit Brom wurde weiterhin erwiesen, dass für je ein Mol. Dibromphenylendiamin nur ein Brom verbraucht wurde, und so bei der Einwirkung ein Gemenge von Dibrom-*p*-phenylendiaminbromhydrat und Dibrom-*p*-phenylendiiminbromhydrat nach der folgenden Gleichung erhalten worden war.

$$2\,C_6H_2Br_2(NH_2)_2 + 2\,Br = C_6H_2Br_2(NH_2)(NH_2.HBr) + C_6H_2Br_2(NH)(NH.HBr).$$

Dieses Resultat wurde weiterhin durch die Analyse des grünen Bromhydrats bestätigt und besonders durch die Thatsache erhärtet, dass sich die Zusammensetzung eines anderen aus Dibrom-*p*-phenylendiamin und Brom entstehenden Körpers mit dem Resultat der

[1]) C. L. Jackson und D. F. Calhane, diese Berichte 35, 2496 [1902]. Am. chem. Journ. 31, 209—218 [1904].

Titration und der Analyse des grünen Körpers nicht in Einklang bringen lässt.

Weiterhin muss hervorgehoben werden, dass durch Zusatz von Basen zur Aufschwemmung des grünen Salzes in absolutem Aether eine rothe Lösung entstand, die sehr zersetzlich war und für eine Lösung des in Freiheit gesetzten Dibrom-*p*-phenylendiamins und Dibrom-*p*-phenylendiimins angesprochen wurde. Besonders auf ihre starke Zersetzlichkeit durch Wasser soll hingewiesen werden. Mit trockner Salzsäure wurde aus ihr das grüne Salz wieder ausgefällt.

Im October 1903 nahm ich auf Hrn. Prof. Jackson's Anregung die Weiterbearbeitung des Themas auf. Zuerst wurde nachgewiesen, dass es sich bei der Bildung des grünen Niederschlages um keine weitgehende Zersetzung handelt, bei der sich etwa Benzolringe durch andere als Imingruppen vereinigen. Denn beim Einleiten von trocknem Schwefelwasserstoff in die Aufschwemmung des grünen Niederschlages in absoluten Aether wurde er wieder zu Dibrom-*p*-phenylendiaminbromhydrat reducirt, wie durch Schmelzpunktsbestimmung der in Freiheit gesetzten Aminbase nachgewiesen wurde.

Nach diesen Resultaten wurde der Versuch gemacht, durch fractionirte Neutralisation mit absolutem ätherischem Ammoniak eine Trennung des Diimins vom Diamin zu erreichen. Der Versuch war in Folge der leichten Zersetzlichkeit der freien Iminbase nur von geringem Erfolge begleitet. Immerhin konnte ein intensiv grünes Salz beobachtet werden, was grösseren Gehalt an Diiminbromhydrat andeutet.

Weiterhin versuchte ich die Oxydation des Dibrom-*p*-phenylendiamins in neutraler Lösung zu erreichen. Durch Schütteln einer Lösung der freien Base in absolutem Aether mit Bleisuperoxyd wurde eine schwache Rothfärbung beobachtet und aus der Lösung mit trockner Salzsäure ein nur wenig gefärbtes Salz ausgefällt. Die geringe Färbung ermuthigte jedoch nach der damaligen Anschauung nicht, die Versuche zur Darstellung des Diimins auf diese Weise fortzusetzen.

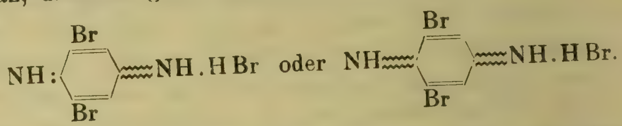
Inzwischen hat Willstätter[1]) in schönen Arbeiten das freie *p*-Phenylendiimin und dessen Salze dargestellt und, nachdem er seine leichte Zersetzlichkeit durch Wasser erkannt hatte, eine bequeme Methode zu seiner Gewinnung durch Schütteln der absolut-ätherischen, benzolischen oder Gasolin-Lösung der Aminbase mit Bleisuperoxyd vorgeschlagen[2]). Er wendet also zu diesem Zweck genau die von mir

[1]) Diese Berichte 37, 1494, 3761, 4605, 4744 [1904]; diese Berichte 38, 1232 [1905].

[2]) R. Willstätter und L. Kalb, diese Berichte 38, 1232 [1905].

zur Oxydation des dibromsubstituirten *p*-Phenylendiamins angewandte Methode an. Da er jedoch an seiner reinen Substanz erkannt hatte, dass das Diimin und seine Salze ungefärbt sind, liess er sich durch das Ausbleiben des Farbenumschlages nicht täuschen.

Zur Erklärung der Existenz zweier Diimine, des gefärbten und ungefärbten, spricht jetzt Willstätter[1]) im Anschluss an Baeyer's[2]) Betrachtungen den Ersteren eine andere Art Doppelbildung zu und nimmt an, dass das grüne Diiminsalz die folgende Formel besitzt:



Weiter sagt Willstätter (l. c. S. 2246). »Die einfachsten Chinonimine sind ungefärbt oder sehr wenig gefärbt und vermögen ungefärbte Salze zu bilden. (Chinondiimin selbst.) Andererseits bilden alle Alkylderivate des *p*-Phenylendiamins höchst intensiv gefärbte Oxydatiosproducte.« Wenn man die Erklärung von Willstätter adoptirt, müsste man die gefärbte Reihe mit gezackter, die ungefärbte mit punktirter Doppelbindung schreiben.

Nun gehören, wie auch Willstätter in seiner Anmerkung hervorhebt, das blaue und grüne Salz zu den einfachen, unsubstituirten Diiminen. Dieser Widerspruch wird noch durch den Oxydationsversuch mit Bleisuperoxyd verstärkt. Denn während bei der Bromfällung eine quantitative Menge des grünen Salzes erhalten wurde, entsteht bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd und nachherigem Ausfällen mit Salzsäure nur ein schwach gefärbter Niederschlag. Der Rest des Diamins musste auf diesem Wege, dem Willstätter'schen Versuche entsprechend, weisses Diiminchlorhydrat geben. Es scheint also hier eine Möglichkeit vorzuliegen, beide Isomere, das gefärbte und das ungefärbte, oder nach Baeyer das mit gezackter und das mit gerader Doppelbindung, darzustellen, was zur Prüfung dieser neuen Theorie von Wichtigkeit wäre.

Cambridge, Mass., U. S. A., August 1905.

[1]) Diese Berichte 38, 2244 [1905].

[2]) Diese Berichte 38, 569 [1905].

580. Otto Diels und Rudolf van der Leeden: Ueber die Condensation von Isonitrosoketonen mit Aldoximen: Bildung von Oxdiazinen. (I. Mittheilung.)

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 5. October 1905.)

Vor mehreren Jahren erhielten O. Diels und H. Jost[1]) bei der Behandlung von Diacetyl mit starker Salzsäure eine Substanz, die sich als ein trimolekulares Polymerisationsproduct des einfachen Diketons erwies. Bei weiteren Versuchen wurde die zeitraubende Darstellung des reinen Diacetyls zu umgehen gesucht und deshalb das Verhalten von Diacetylmonoxim gegen Salzsäure studirt. Es erschien nicht unmöglich, dass die Entoximirung und Polymerisation in einer Operation durchgeführt werden könnten:

$$CH_3.CO.C(:N.OH)CH_3 \longrightarrow CH_3.CO.CO.CH_3$$
$$\longrightarrow (CH_3.CO.CO.CH_3)_3.$$

Ein näheres Studium dieser Reaction zeigte indessen, dass sie in ganz anderem Sinne verläuft: Gleichgültig, ob man wasserfreie oder gewöhnliche, wässrige Salzsäure mit Diacetylmonoxim reagiren lässt, stets laufen zwei Reactionen neben einander her.

Einmal beobachtet man die Bildung von Dimethylglyoxim:

$$CH_3.C(:N.OH).C(:N.OH).CH_3$$

und zweitens die Entstehung eines Chlorhydrates von der Zusammensetzung $C_6H_{11}O_2N_2Cl$, aus dem sich unschwer die zugehörige Base $C_6H_{10}O_2N_2$ gewinnen lässt.

Die Bildung von Dimethylglyoxim hat nichts Befremdendes, dagegen erscheint die Deutung des zweiten Vorganges schwieriger. Da aus dem Moleküle des Diacetylmonoxims eine Substanz mit 6 Kohlenstoffatomen entstanden ist, so muss primär eine partielle Spaltung des Monoxims, dann eine abermalige Condensation stattgefunden haben. Die bei der Reaction in erheblicher Menge gebildete Essigsäure weist darauf hin, dass die Spaltung zwischen den beiden Ketongruppen des Diacetylmoleküls vor sich gegangen ist, und am plausibelsten erscheint folgender Reactionsverlauf:

$$CH_3.CO.C(:N.OH).CH_3 + HCl = CH_3.CO.Cl + CH_3.CH:N.OH.$$

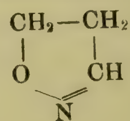
Die Vermuthung, dass intermediär auftretendes Acetaldoxim mit dem Diacetylmonoxim unter der Wirkung der Salzsäure nach der Gleichung:

$$CH_3.CO.C(:N.OH)CH_3 + CH_3.CH:N.OH + HCl$$
$$= C_6H_{11}O_2N_2Cl + H_2O$$

[1]) Diese Berichte 35, 3290 [1902].

zu dem Chlorhydrate der neuen Base zusammentritt, hat ihre Bestätigung gefunden, denn es gelingt bereits bei längerem Stehen in der Kälte, schneller in der Wärme, die beiden Componenten: Diacetylmonoxim und Acetaldoxim mit einander zur Verbindung $C_6H_{10}O_2N_2$ zu condensiren. Es sei gleich hier bemerkt, dass diese eigenthümliche Reaction zwischen Isonitrosoketonen und Aldoximen eine allgemeine zu sein scheint. So gelingt sie z. B. — unter geeigneten Bedingungen — auch mit Benzaldoxim und führt zu der entsprechenden phenylirten Verbindung von der empirischen Formel $C_{11}H_{12}O_2N_2$.

Die so entstehenden, sehr charakteristischen Substanzen enthalten demnach alle 2 Sauerstoff- und 2 Stickstoff-Atome. Sie unterscheiden sich hierdurch von den Einwirkungsproducten saurer Hydroxylaminlösung auf solche Isonitrosoketone, die sich von α-Ketoaldehyden ableiten, und die früher von mehreren Forschern[1]) näher studirt worden sind. Diese enthalten alle die Gruppe O_3N_3, und nach den Untersuchungen R. Scholl's[2]) sollen in ihren Abkömmlingen des Isoxazolins



vorliegen.

Zur Interpretation der neuen, von uns dargestellten Verbindungen bedarf es einer kurzen Besprechung ihrer Eigenschaften: Die empirischen Formeln sind $C_6H_{10}O_2N_2$ resp. $C_{11}H_{12}O_2N_2$. Ihrer Natur nach sind es gleichzeitig Säuren und Basen, die indessen zur Salzbildung mit schwachen Säuren, wie Essig- oder Cyan-Säure nicht befähigt sind. Gegen starke Säuren und Basen beweisen die Substanzen auch bei höherer Temperatur eine auffällige Beständigkeit. Salpetersäure bewirkt die Rückbildung von Diacetyl. Stickstoffhaltige Gruppen sind mit Sicherheit nicht zu ermitteln, vor allem lässt sich die Abspaltung von Hydroxylamin auf keine Weise feststellen. Die Verbindung $C_{11}H_{12}O_2N_2$ liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Benzoësäure, dagegen lässt sich bei der Behandlung mit starker Salzsäure im Rohr die Abscheidung von Bittermandelöl beobachten.

Aus diesen experimentellen Daten lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

---

[1]) Vergl. z. B. R. Scholl, diese Berichte 23, 3580 [1890]; R. Scholl und M. Baumann, diese Berichte 30, 1292 [1897]; Miolati, diese Berichte 28, Ref. 620 [1895]. [2]) loc. cit.

1. Die grosse Beständigkeit der Substanzen gegen energisch wirkende Agentien, sowie das Fehlen sogenannter Gruppenreactionen deuten auf ein **Ringsystem** hin.

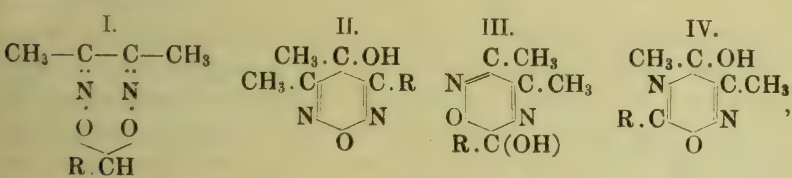
2. Die Kohlenstoffkette $CH_3.C.C.CH_3$ des Diacetyls, sowie diejenige des in Reaction getretenen Aldehyds R.C: (R = CH_3 oder C_6H_5) muss intact geblieben sein, sonst dürften sich weder Diacetyl noch Benzoësäure oder Benzaldehyd zurückgewinnen lassen.

3. Bei der Entstehung der Substanzen verbinden sich je 1 Mol. Isonitrosoketon mit 1 Mol. Aldoxim unter Austritt von 1 Mol. Wasser. Die hierzu nöthigen Wasserstoffatome können nur von der Aldehydgruppe oder den Oximidogruppen stammen, denn alle Methyl- und Phenyl-Reste bleiben nach 2. unverändert.

4. Die Bildung einer Mononatriumverbindung weist auf **eine** Hydroxylgruppe hin, während das zweite Sauerstoffatom nicht nachweisbar und daher vermuthlich in ätherartiger Bindung anzunehmen ist.

5. Unveränderte Oximidogruppen sind offenbar im Moleküle nicht vorhanden, anderenfalls sollte nach Abspaltung von Hydroxylamin das zugehörige Keton unter den Zersetzungsproducten der Substanz auffindbar sein. Dies ist nicht der Fall; dagegen lassen sich höchst charakteristische Jodmethylate gewinnen, die auf die Anwesenheit von einem pyridinartig gebundenen Stickstoffatom hindeuten.

Unter Berücksichtigung dieser Punkte können vier Structurformeln discutirt werden:



zwischen denen eine Wahl zu treffen ist.

Formel I erscheint deswegen sehr unwahrscheinlich, weil sie die intermediäre Bildung von Dimethylglyoxim und Umwandelung dieses Productes in Furazan:



zur Voraussetzung hat, ein Vorgang, der keineswegs besonders leicht vor sich geht und bei einer bereits bei gewöhnlicher Temperatur verlaufenden Reaction sicher nicht zu erwarten ist. Ausserdem ist es nicht verständlich, wie einer derartig constituirten Substanz ausgesprochen saure und basische Eigenschaften zukommen sollen.

Was die unter II angegebene Structur anbelangt, so kann diese wohl nur einer Verbindung zukommen, die in erster Phase durch Condensation, in zweiter durch Wasserabspaltung folgendermaassen entsteht:

$$\begin{array}{lllll} & & CH_3 & & CH_3 \\ \text{I.} & CH_3.C.CO & + HC.R & = & CH_3.C{-}C(OH){-}C.R \\ & \;\;N.OH & OH.N & & \;\;N.OH \quad HO.N \end{array}$$

$$\begin{array}{lllll} & CH_3 & & & CH_3 \\ \text{II.} & CH_3.C.C(OH).C.R & = & H_2O + & CH_3.C.C(OH).C.R. \\ & \;\;N.OH\,HO.N & & & \;\;N{-}{-}O{-}{-}N \end{array}$$

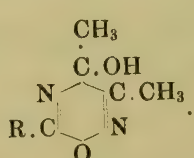
Nun haben v. Pechmann und Henry[1]) vor einer Reihe von Jahren Substanzen dargestellt, welche ein sehr ähnliches Ringsystem enthalten, wie es der Formel II zu Grunde liegt, doch weichen diese sogenannten Azoxazine in ihrem Verhalten wesentlich von dem der hier beschriebenen Verbindungen ab. Man darf daher auch Formel II aufgeben.

Structurformel III verlangt, dass das Isonitrosoketon mit dem Aldoxim zunächst einen Austausch in dem Sinne eingeht, dass Dimethylglyoxim entsteht:

$$\begin{array}{l} CH_3.CO.C.CH_3 + R.CH{:}N.OH \\ \quad HO.N \\ \qquad\qquad = R.CHO + CH_3.C(:N.OH)C(:N.OH).CH_3. \end{array}$$

Letzteres müsste dann mit dem freien Aldehyd reagiren. Wenn auch eine solche Condensation an sich nicht unmöglich wäre, so verliefen doch alle Versuche, sie praktisch durchzuführen, resultatlos, und so trägt diese Formel gerade der wichtigen Thatsache nicht Rechnung, dass Aldoxim so leicht mit dem Diacetylmonoxim eine neue Verbindung eingeht.

Formel IV endlich, die sich von III durch die Stellung der Hydroxylgruppe und die Lage einer Doppelbindung unterscheidet, ist die einzige, die sich mit allen experimentellen Beobachtungen in Einklang bringen lässt:

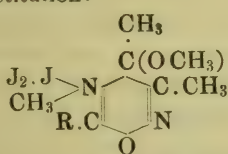


Vor allem findet das Auftreten der bei der Spaltung oder bei der Oxydation gewonnenen Producte wie Diacetyl, Benzoësäure oder Benz-

[1]) Diese Berichte 26, 999 [1893].

aldehyd eine ungezwungene Deutung. Was das sonstige Verhalten der neuen Verbindungen anbelangt, so widerspricht es in keiner Beziehung der angenommenen Structur. Ihre basische Natur ist durch das pyridinartig gebundene, zwischen zwei Kohlenstoffatomen des Ringes befindliche Stickstoffatom, ihr saurer Charakter durch die Hydroxylgruppe gerechtfertigt. Das zweite Stickstoffatom, ähnlich gebunden wie in den sogenannten Isoxazolen, kann als indifferent bezeichnet werden. Zwar reagiren nach Hantzsch[1]) die Isoxazole gewöhnlich als schwache Basen, doch können die vorliegenden Verbindungen bereits nach Aufnahme von 1 Mol. Säure einen völlig neutralen Charakter angenommen haben.

Auch die Reactionsproducte mit Jodmethyl finden durch die vierte Structurformel eine befriedigende, wenn auch nicht gerade zwingende Erklärung. Vorerst sei betont, dass man in diesen charakteristischen Körpern keineswegs normal zusammengesetzte Jodmethylate vor sich hat. Die empirischen Formeln $C_6H_{10}O_2N_2$ und $C_8H_{15}O_2J_3$ unterscheiden sich vielmehr statt um CH_3J um $C_2H_5J_3$ von einander. Es handelt sich also um eigenthümliche Jodadditionsproducte, wahrscheinlich von folgender Constitution:



.

Man wird diese Jodmethylate in Parallele setzen können mit dem Einwirkungsproduct von Jod und Jodmethyl auf Pyridin[2]), das ebenfalls die Zusammensetzung $C_5H_5N.CH_3J.J_2$ besitzt.

Stösst man somit bei der Discussion der angenommenen Formel auf keine mit ihr unvereinbaren Thatsachen, so muss andererseits auch die Frage geprüft werden, ob sie für die Entstehung der neuen Verbindungen eine plausible Erklärung gestattet.

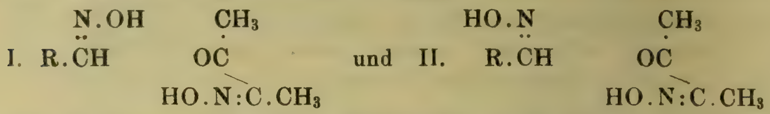
Hierzu muss auf die räumlichen Verhältnisse der beiden Componenten: Isonitrosoketon und Aldoxim mit wenigen Worten eingegangen werden. Das Diacetylmonoxim ist nur in einer Form stabil, und in dieser wird zweifellos die Hydroxylgruppe zum Acetyl in *cis*-Stellung stehen:

$$\begin{array}{c} CH_3.CO.\underset{\cdot\cdot}{C}.CH_3 \\ HO.N \end{array},$$

da sich Methyl- und Hydroxyl-Gruppe, wenn möglich, zu einander in die *trans*-Stellung begeben. Ferner ist a priori zu erwarten und steht

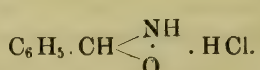
[1]) Diese Berichte 24, 498 [1891]. [2]) Chem. Centralblatt 1896, I, 42.

im Einklang mit der Auffassung von Hantzsch und Werner[1]), dass von den beiden Lagerungen der Moleküle:

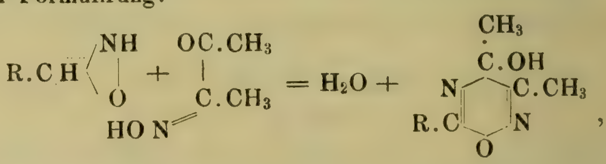


nur die Erstere eine Wasserabspaltung zwischen den Componenten begünstigen wird. Diese Annahme wird durch das Experiment in jeder Beziehung bestätigt. Das käufliche, flüssige Acetaldoxim ist nach den Untersuchungen von Dunstan und Dymond[2]) als ein Gemenge isomerer Formen zu betrachten, von denen voraussichtlich nur eine zur Wasserabspaltung mit dem Diacetyloxim befähigt sein wird. Dementsprechend wurden bei der Condensation dieser beiden Componenten stets ziemlich genau 50 pCt. der Theorie erhalten.

Wird statt Acetaldoxim Benzaldoxim in die Reaction eingeführt, so hat man es ganz in der Hand, mit der reinen *anti-* oder *syn*-Form zu arbeiten. Es hat sich hierbei nun gezeigt, dass weder das eine noch das andere Isomere die Reaction eingeht, dass vielmehr in diesem Falle die Anwesenheit von Salzsäure unbedingt erforderlich ist. Ein Gemenge von Diacetyloxim, Bittermandelöl und salzsaurem Hydroxylamin giebt fast theoretische Ausbeuten an dem betreffenden Condensationsproduct. Da nun das *anti*-Benzaldoxim mit Salzsäure in ein Chlorhydrat übergeht, welches bei der Absättigung der Säure in *syn*-Benzaldoxim verwandelt wird, das Letztere aber mit Diacetyloxim nicht in Reaction tritt, so bleiben zwei Möglichkeiten: Entweder verdankt die Condensation ihren Eintritt einer für diesen Fall typischen Wirkung der Salzsäure, oder das sogenannte *syn*-Benzaldoximchlorhydrat besitzt eine andere Structur, als das zugehörige *syn*-Benzaldoxim. Vielleicht kommt ihm die mehrfach discutirte Formel mit ringförmiger Anordnung der Atome zu:



Geht man von dieser aus, so würde man, entsprechend der nachstehenden Formulirung:

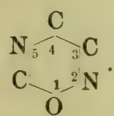


[1]) Diese Berichte 23, 11 [1890].

[2]) Journal of the chemical soc. 61, 473 [1892]; 65, 209 [1894].

zu demselben Endresultate gelangen wie vorher. Ja, es will uns scheinen, als ob gerade diese Formel die Condensation in besonders einfacher und verständlicher Weise erklärt.

Die hier versuchte Constitutionsaufklärung kommt somit zu dem Endergebniss, dass bei der Einwirkung von Aldoximen auf Diacetylmonoxim (und wahrscheinlich auf andere Isonitrosoketone in gleicher Weise) ringförmige Verbindungen gebildet werden, die sich von den *p*-Diazinen dadurch ableiten, dass das eine als Ringglied auftretende Kohlenstoffatom durch Sauerstoff ersetzt wird. Wir schlagen für diese Substanzen den Namen Oxdiazine vor und nummeriren das Schema in folgender Weise:



Die beiden vorläufig genauer untersuchten Verbindungen dürften dementsprechend als 3.4.6-Trimethyl-4-oxy-oxdiazin-(1.2.5) und als 3.4-Dimethyl 6-phenyl-4-oxy-oxdiazin-(1.2.5) aufgefasst werden.

Das weitere Studium der hier angedeuteten Reaction behalten wir uns vor.

3.4.6-Trimethyl-4-oxy-oxdiazin-(1.2.5).

I. Darstellung durch Einwirkung von Salzsäure auf Diacetyl-monoxim.

20 g Diacetylmonoxim werden unter Abschluss der Luftfeuchtigkeit der Einwirkung eines gleichmässigen Stromes von mit Schwefelsäure getrockneter, gasförmiger Salzsäure ausgesetzt. Die krystallisirte Masse beginnt alsbald zu sintern und geht unter freiwilliger Erwärmung auf 50—60° im Verlauf von etwa einer Stunde in den flüssigen Zustand über. Das entstandene Oel wird, sobald die feste Substanz völlig verschwunden ist, im Vacuum über Alkali von der in ihm gelösten Salzsäure befreit. Hierauf übergiesst man das Product mit dem 10—20 fachen Volumen absoluten Aethers und bewirkt dadurch das sofortige Ausfallen einer allmählich fest werdenden, weissen Krystallmasse. Die Ausbeute beträgt 12.5 g.

Zur Reinigung löst man 10 g dieses Salzes in 12.5 ccm siedendem Aceton; beim Erkalten scheidet es sich in drusenförmig angeordneten, häufig auch gekreuzten, oben schräg abgeschnittenen, langen Prismen aus. Die farblosen Krystalle sind sehr gut ausgebildet.

Zur Analyse wurde das Salz zwei Mal aus Aceton umgelöst:

0.1716 g Sbst.: 0.2526 g CO_2, 0.0949 g H_2O. — 0.1689 g Sbst.: 23.2 ccm N (21°, 759.5 mm). — 0.1432 g Sbst.: 19.6 ccm N (21°, 762 mm). — 0.0889 g Sbst.: 4.9 ccm $^1/_{10}$-*n*. $AgNO_3$-Lösung.

$C_6H_{11}O_2N_2Cl$. Ber. C 40.33, H 6.16, N 15.68, Cl 19.88.
Gef. » 40.15, » 6.20, » 15.63, 15.63, » 19.56.

Es schmilzt scharf bei 131° zu einer farblosen Flüssigkeit.

Auf dem Platinblech über freier Flamme erhitzt, verpufft die Substanz heftig.

Das Chlorhydrat löst sich schon in der Kälte leicht in Aethyl- und Methyl-Alkohol, desgleichen in Chloroform und vor allem in Wasser. Beim Erwärmen wird es reichlich von Eisessig und Aceton, ziemlich schwer von Benzol, sehr schwer von Petroläther, so gut wie garnicht von Aether aufgenommen.

Zur Darstellung der freien Base wird eine concentrirte, wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit einer gesättigten Lösung von Kaliumacetat in Wasser in äquivalenten Mengen (auf 10 g Chlorhydrat 5.5 g Acetat) gemischt. Dabei entsteht eine zuerst ölige Fällung, welche man mit viel Methylalkohol durchschüttelt, um so das gebildete Kaliumchlorid möglichst abzuscheiden. Die von demselben durch Filtration getrennte methylalkoholisch-wässrige Lösung engt man auf dem Wasserbade bis zur öligen Consistenz ein und behandelt das Oel mit viel Aether; von dem dabei ausfallenden Körper erhält man so 5 g aus 10 g Chlorhydrat, d. h. etwa 65 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Das Product wurde zur Analyse aus heissem Wasser umkrystallisirt und mehrere Stunden bei 100° getrocknet.

0.1585 g Sbst.: 0.2965 g CO_2, 0.1018 g H_2O. — 0.1717 g Sbst.: 29.9 ccm N (24°, 758 mm).

$C_6H_{10}O_2N_2$. Ber. C 50.70, H 7.04, N 19.71.
Gef. » 51.02, » 7.20, » 19.47.

Die neue Substanz schmilzt bei 203°. Bei dieser Temperatur findet gleichzeitig stürmische Zersetzung statt, deutlich erkennbar an der eintretenden Braunfärbung und heftigen Gasentwickelung.

Beim Erhitzen auf dem Platinblech über freier Flamme beobachtet man ein plötzliches, heftiges Verpuffen.

Die Substanz wird von kochendem Wasser reichlich gelöst, und zwar enthalten 10 ccm der heiss gesättigten Lösung etwa 1.7 g. Beim Erkalten fallen büschelförmig angeordnete, breite Nadeln aus. Chloroform und Eisessig lösen den neuen Körper bereits in der Kälte mit Leichtigkeit. In der Wärme sind Alkohol und Methylalkohol im Stande, weit mehr von demselben aufzunehmen als Wasser, indessen bilden sich beim Erkalten keine Krystalle; sie fallen erst dann aus, wenn man einen Ueberschuss an Aether zusetzt.

Die Substanz reducirt Fehling'sche Lösung weder in der Kälte noch beim Erwärmen.

Ihre wässrige Lösung besitzt neutrale Reaction; dieselbe färbt sich beim Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung roth.

Mit Silbernitrat bleibt die wässrige Lösung in der Kälte klar. Bei vorsichtigem Anwärmen bildet sich ein Niederschlag, dessen Farbe sofort in Grau übergeht und der bei höherer Temperatur reichlich Silber abscheidet. Platinchloridlösung bewirkt das Ausfallen eines gelben Niederschlages, der sich nach eintägigem Stehen schwärzt und in kurzer Zeit gänzlich zersetzt ist

Die Base löst sich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure schon in der Kälte mit grosser Leichtigkeit. Etwas concentrirtere Salpetersäure bewirkt eine Abspaltung von Diacetyl, welche an der Gelbfärbung der Flüssigkeit und an dem eigenthümlichen Geruch des genannten Diketons deutlich erkennbar ist.

Von concentrirter Schwefelsäure wird die Substanz leicht unter starker Erwärmung aufgenommen. Sie wird von diesem Agens selbst bei 150° kaum angegriffen. Von verdünnten, sowie von concentrirten Alkalien wird der Körper farblos aufgelöst. Aus einer hinreichend concentrirten Lösung scheidet sich das Kaliumsalz in sehr feinen, gekrümmten Nädelchen aus.

Salzbildung.

Sulfat. Zur Darstellung verwendet man verdünnte Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1.180.

In 5.9 ccm einer solchen Säure löst man unter gelindem Erwärmen 5 g Substanz und dunstet die klare Flüssigkeit in einer offenen Schale allmählich im Vacuum über Schwefelsäure ein. Nach ein bis zwei Tagen entstehen derbe, wohl ausgebildete Krystalle, welche bisweilen eine Länge von 3 mm erreichen. Zur Reinigung kann man sie, wenn nöthig, aus heissem Alkohol umlösen; sie fallen daraus in Form von büschelförmig angeordneten Prismen nieder. Die Schwefelsäurebestimmung wurde durch Fällen mit Baryumchlorid vorgenommen.

0.1178 g Sbst.: 0.0709 g $BaSO_4$.

$[C_6H_{10}O_2N_2]_2H_2SO_4$. Ber. S 8.37. Gef. S 8.26.

Das Salz schmilzt im Capillarrohr bei 168° ohne Zersetzung und verpufft, über freier Flamme erhitzt, wie die freie Verbindung.

Natriumsalz: 0.81 g Natrium werden in 5—10 ccm Alkohol gelöst. Hierauf trägt man 5 g Substanz ein und erwärmt so lange, bis alles in Lösung gegangen ist. Man lässt dann den überschüssigen Methylalkohol abdunsten und erhält schliesslich einen gelblichen Rückstand, der aus heissem Aethylalkohol umgelöst wird, wobei er in farblosen, fächerförmig angeordneten, kleinen Nadeln wieder ausfällt.

Die so dargestellte Verbindung enthält noch Krystallwasser, welches erst nach etwa fünfstündigem Erhitzen auf 110° völlig ent-

weicht, wobei eine leichte Braunfärbung der ursprünglich reinweissen Verbindung eintritt (geringe Zersetzung).

Die Wasserbestimmung lieferte folgende Zahlen:

0.1595 g Sbst.: 0.0522 g H_2O. — 0.3040 g Sbst.: 0.0991 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_9O_2N_2Na + 4\frac{1}{2} H_2O$: 0.0527 resp. 0.1005.

Demnach enthält das Natriumsalz $4\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser.

Das wasserfreie Salz liefert mit Rücksicht auf die erwähnte Zersetzung im Toluolbade auch bei ursprünglich grosser Reinheit keine sonderlich genauen Analysenzahlen. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung ist wegen der grossen Heftigkeit, mit der das Salz sich zersetzt trotz mehrerer Versuche nicht gelungen.

0.1985 g Sbst.: 0.0829 g Na_2SO_4. — 0.1063 g Sbst.: 15.1 ccm N (18°, 767 mm).

$C_6H_9O_2N_2Na$. Ber. N 17.07, Na 14.00.

Gef. » 16.55, » 13.55.

Man kann das Salz bis auf 300° erhitzen, ohne dass eine merkliche Veränderung eintritt. Oberhalb dieser Temperatur dagegen verpufft es mit explosionsartiger Heftigkeit.

II. Darstellung des Oxdiazins aus Acetaldoxim und Diacetyl-monoxim.

10 g käufliches Acetaldoxim werden mit 17.1 g reinem Diacetylmonoxim so lange auf etwa 50—60° gelinde erwärmt, bis eine homogene Lösung entstanden ist, und dann etwa 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Das Gemisch wird hierauf eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht; dabei verflüchtigen sich Dämpfe von Acetaldehyd. Als zweites Nebenproduct entsteht Dimethylglyoxim (Schmp. 237°).

Das auf diesem Wege entstandene Oel wird mit dem 10—20-fachen Volumen an absolutem Aether übergossen und liefert dabei 11.4 g, d. h. nahezu 50 pCt. der theoretisch berechneten Menge des Condensationsproductes.

Aufspaltung der Base durch Mineralsäuren.

a) 1 g der Verbindung wird 4 Stunden lang mit 10 ccm einer 30-procentigen Schwefelsäure auf 170—180° erhitzt. Nach dieser Zeit ist die Zersetzung kaum merklich. Hydroxylamin und Essigsäure sind nicht nachweisbar, dagegen ist Ammoniak in geringer Menge entstanden.

b) 1 g der Substanz wird mit 10 ccm einer 20-procentigen Chlorwasserstoffsäure 5 Stdn. lang auf 170—180° erhitzt. Der Röhreninhalt wird neutralisirt, wobei noch unverändert gebliebene Substanz in ziemlicher Menge ausfällt. Die alkalisch gemachte Flüssigkeit riecht deutlich nach Ammoniak; die neutrale, von unveränderter Substanz abfiltrirte Lösung dampft man zur Trockne ein und kann im Rückstand die Anwesenheit von Essigsäure mit Alkohol und Schwefelsäure feststellen.

Einwirkung von Jodmethyl auf die Verbindung $C_6H_{10}O_2N_2$: Bildung eines Jodmethylates, $C_8H_{15}O_2N_2J_3$.

1 g Substanz wird mit etwa 2 ccm Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr 2 Stdn. lang auf 100° erhitzt. Nach dem Erhitzen findet man das Reactionsgemisch in eine dunkelroth gefärbte Lösung verwandelt. Nach dem Oeffnen des Rohres lässt man den Ueberschuss an Jodmethyl im Vacuum verdunsten und erhält als Rückstand ein tiefroth gefärbtes, dickes Oel; unter Wasser verwandelt sich dieses in braungefärbte, zusammengeballte Klumpen. Man saugt den Niederschlag auf einer Nutsche scharf ab und löst das Präparat in siedendem Methylalkohol auf. (1 g Sbst. in 5—7 ccm Lösungsmittel.)

Beim Abkühlen der heissen Flüssigkeit scheiden sich schöne, glänzende, tief braunrothe Nadeln aus, deren Menge etwa 1.3—1.5 g beträgt. Zur Reinigung muss man sie aus einer verdünnteren methylalkoholischen Lösung noch ein bis zwei Mal umkrystallisiren, ohne unter Zimmertemperatur abzukühlen. So erreicht man schliesslich den richtigen Schmelzpunkt.

Derselbe liegt bei 112°; die Substanz fängt bereits bei 108—110° an zu sintern und schmilzt dann zu einer zähen Flüssigkeit.

0.1974 g Sbst.: 0.1281 g CO_2, 0.0422 g H_2O. — 0.1523 g Sbst.: 6.4 ccm N (13°, 761 mm). — 0.2323 g Sbst.: 0.2970 g AgJ.

$C_8H_{15}O_2N_2J_3$.	Ber.	C 17.41,	H 2.72,	N 5.08,	J 69.00.
	Gef.	» 17.70,	» 2.40,	» 4.97,	» 69.13.

Die Substanz verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech über freier Flamme unter Entwickelung von Joddämpfen.

3.4-Dimethyl-6-phenyl-4-oxy-oxdiazin-(1.2.5),

Man verreibt 17.6 g Diacetylmonoxim mit 12 g salzsaurem Hydroxylamin in völlig trocknem Zustande zu einem Gemenge. Dieses bringt man in einen 500 ccm fassenden Kolben und setzt 18.4 g Benzaldehyd hinzu. Nun erwärmt man vorsichtig am Rückflusskühler. Es bilden sich nach dem Schmelzen der festen Substanz zwei Flüssigkeitsschichten, von denen die untere fast farblos ist (der Benzaldehyd), die obere etwas bräunlich gefärbt erscheint. Die Temperatur wird so weit gesteigert, bis ein mässiges Sieden beginnt; dies entspricht ungefähr 180°.

Nach etwa 25 Minuten ist der Versuch zu unterbrechen, wenn auch das Oel noch den deutlichen Geruch des Benzaldehyds besitzt, weil sonst die bereits sehr dickflüssige Substanz verharzt.

Jetzt überlässt man das Gemisch 12 Stdn. sich selbst, wobei es sich in einen harten, braunen Kuchen verwandelt.

Das Reactionsproduct wird mit 45 ccm 33-procentiger Kalilauge, die mit dem vier- bis fünf-fachen Volumen Wasser verdünnt ist, versetzt und längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Wenn schliesslich alles bis auf wenige braune, verharzte Flocken in Lösung gegangen ist, wird die Flüssigkeit heiss auf Glaswolle filtrirt und das im Filtrat sich ausscheidende Kaliumsalz, wenn nöthig, durch Zusatz von heissem Wasser wieder in Lösung gebracht.

Zu der klaren Flüssigkeit fügt man in der Wärme verdünnte Essigsäure hinzu, welche durch Vermischen von 10.5 ccm Eisessig mit 1 L Wasser bereitet wurde, und rührt den dabei sich bildenden, weissen Niederschlag beständig um. Diese Fällung ist wegen ihrer sehr voluminösen Beschaffenheit nicht leicht auf der Nutsche zu filtriren, kann aber beliebig mit Wasser gewaschen werden, da sie darin fast ganz unlöslich ist. Bei 100° getrocknet, stellt sie ein körniges, weiss bis rosa gefärbtes Pulver dar.

Zur Reinigung löst man die fein zerriebene Substanz in 2—2.5 L siedendem Aethylalkohol, filtrirt und erhält beim Erkalten 10—15 g des reinen Körpers.

Durch Abdestilliren des Filtrates erhält man weitere 10—15 g reine Substanz, sodass die Gesammtausbeute sich der theoretisch berechneten, 35.4 g, nähert.

Zur Analyse wurde die Substanz aus viel siedendem Methylalkohol umgelöst und bei 100° getrocknet:

0.1262 g Sbst.: 0.2997 g CO_2, 0.0689 g H_2O. — 0.1551 g Sbst.: 17.9 ccm N (17°, 762 mm).

$C_{11}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 64.70, H 5.88, N 13.72.
Gef. » 64.77, » 6.12, » 13.44.

Im Capillarrohr erhitzt, bräunt sich die Verbindung bei etwa 210° und schmilzt bei 220° unter lebhafter Gasentwickelung und Braunfärbung. Sie löst sich sehr schwer in den meisten organischen Lösungsmitteln, am besten in Eisessig und absolutem Alkohol.

In kaltem Wasser ist die Substanz so gut wie unlöslich, in der Wärme dagegen lösen sich nicht unbeträchtliche Mengen auf, fallen aber beim Erkalten sofort wieder aus.

Von siedendem Eisessig wird die Substanz ziemlich leicht aufgenommen. Beim Erkalten fallen grosse, glänzende Nadeln aus; diese werden mit Alkohol und Aether gewaschen, bei 100° längere Zeit getrocknet und zeigen alsdann die Zusammensetzung:

$$(2\,C_{11}H_{12}O_2N_2 + CH_3.COOH),$$

wie die folgenden Analysen beweisen:

0.1270 g Sbst.: 0.2859 g CO_2, 0.0695 g H_2O. — 0.1579 g Sbst.: 16.5 ccm N (17.5°, 752 mm).

$2\,C_{11}H_{12}O_2N_2 + CH_3.COOH$. Ber. C 61.54, H 5.98, N 11.96.
Gef. » 61.40, » 6.13, » 11.97.

Erhitzt man die trockne Substanz im Reagensrohr, so entweicht der Krystalleisessig zwischen 100° und 200°, und der Schmelzpunkt stellt sich auf 218° ein unter gleichzeitiger Gasentwickelung und Braunfärbung.

Der neue Körper $C_{11}H_{12}O_2N_2$ besitzt, bis auf die Löslichkeitsverhältnisse, grosse Aehnlichkeit mit dem im ersten Abschnitt beschriebenen von der Formel $C_6H_{10}O_2N_2$.

Lässt man rothe, rauchende Salpetersäure auf die Verbindung einwirken, so verbrennt dieselbe plötzlich unter heller Lichterscheinung. Arbeitet man vorsichtiger, so lässt sich als Oxydationsproduct Benzoësäure isoliren.

1 g Substanz wird mit einem Ueberschuss concentrirter Salpetersäure versetzt. Das Reactionsgemisch erwärmt sich spontan auf 80°, wobei eine immer stärker werdende Rothfärbung eintritt. In demselben Maasse steigert sich die Entwickelung von rothen Dämpfen, bis schliesslich nach massenhaftem Entweichen von Stickoxyden die Lösung wieder eine hellere Farbe annimmt und von selbst eine grosse Menge strahlenförmig angeordneter Krystalle ausscheidet. Der ganze Vorgang ist binnen wenigen Minuten beendet. Man trennt die Flüssigkeit von den Krystallen, löst letztere aus heissem Wasser um, wobei sie ihre braune Farbe verlieren, und erkennt sie am Schmelzpunkt (121°) als Benzoësäure. Die Mutterlauge wird im Vacuum über Schwefelsäure eingeengt, scheidet dabei noch etwas Benzoësäure ab, ergiebt aber kein weiteres, leicht fassbares Spaltungsproduct, wie Essigsäure oder Diacetyl.

Chlorhydrat:

1 g der Substanz $C_{11}H_{12}O_2N_2$ wird in absolutem Aether suspendirt und trockner Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Das dabei entstehende Salz wird abgesaugt und in heissem Aceton (1 g in 50—75 ccm) gelöst. Beim Erkalten fällt es in glänzenden, farblosen Nadeln aus. Die so gewonnene Substanz wurde zur Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1889 g Sbst.: 0.3804 g CO_2, 0.0955 g H_2O. — 0.2150 g Sbst.: 21.2 ccm N (14°, 760 mm). — 0.3032 g Sbst.: 0.1764 g AgCl.

$C_{11}H_{12}O_2N_2.HCl$.	Ber.	C 54.88,	H 5.41,	N 11.64,	Cl 14.76.
	Gef.	» 54.92,	» 5.66,	» 11.60,	» 14.39.

Das Salz schmilzt in reinem Zustand bei 146° ohne Zersetzung und verpufft auf dem Platinblech über freier Flamme.

Aufspaltung der Verbindung $C_{11}H_{12}O_2N_2$ mit Salzsäure.

1 g der Verbindung wird mit 10 ccm einer 20-procentigen Chlorwasserstoffsäure sechs Stunden lang auf 180° erhitzt.

Beim Oeffnen des Rohres ist ein sehr deutlicher Geruch nach Benzaldehyd wahrnehmbar. Beim Neutralisiren des Röhreninhaltes fällt jedoch die Hauptmenge der Substanz, wie die Schmelzpunktsbestimmung ergiebt, unverändert aus.

Das neutrale Filtrat zeigt beim Erwärmen mit Alkali deutlichen Ammoniakgeruch.

Es reducirt weder Fehling'sche Lösung noch Silbernitratlösung.

Einwirkung von Jodmethyl auf die Verbindung $C_{11}H_{12}O_2N_2$.

Die Umsetzung mit Jodmethyl liefert mehrere Producte. Von den entstehenden Substanzen ist jedoch nur diejenige in grösserer Menge isolirt worden, welche der bereits besprochenen Jodmethylverbindung von $C_6H_{10}O_2N_2$ entspricht.

4 g der Verbindung $C_{11}H_{12}O_2N_2$ werden mit 8 ccm Jodmethyl im geschlossenen Rohr zwei Stunden lang auf 100° erhitzt.

Das dabei resultirende, dunkelrothe Oel wird mehrmals mit Aether gewaschen und durch Reiben mit einem Glasstabe die Krystallisation angeregt, die nach wenigen Stunden beendet ist.

Der Aether wird jetzt abgegossen und die dunkle Masse in 25 ccm siedendem Methylalkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich ein reichlicher, rothbrauner, feinkrystallinischer Niederschlag aus, dessen Menge nahezu 4 g beträgt.

Um aus diesem Rohmaterial einheitliche Körper zu isoliren, verfährt man folgendermaassen:

Löst man 1 g davon in 22 ccm Methylalkohol in der Hitze, so ergiebt sich beim Erkalten auf Zimmertemperatur eine dunkel gefärbte Krystallisation. Die Mutterlauge von dieser liefert beim Kühlen mit Eis eine zweite Fällung von hellbraunroth gefärbten Nadeln; letztere schmelzen bei 151° ziemlich scharf.

Die dunkler gefärbte Hauptmenge wird nochmals in heissem Methylalkohol, und zwar je 1 g in 15 ccm, gelöst. Bei Zimmertemperatur fällt nun eine Menge schön ausgebildeter, ziemlich grosser, glänzend dunkelrothbrauner Nadeln aus; sie unterscheiden sich äusserlich nur durch ihre etwas hellere Färbung von der Jodmethylverbindung des Körpers $C_6H_{10}O_2N_2$, sind aber weit dunkler, als die fast ziegelrothe, bei 151° schmelzende Substanz. Mehr als die Hälfte des ersten Rohproducts scheint aus dieser schönen Verbindung zu bestehen, welche bei 126° zu einer zähen Flüssigkeit schmilzt. Die Mutterlauge der zuletzt erhaltenen, bei 126° schmelzenden Krystalle scheidet bei 0° eine neue Substanz ab. Diese schmilzt bei 116°. Sie scheint nicht mit der bei 126° schmelzenden identisch zu sein. Aus Substanzmangel ist die weitere Untersuchung unterblieben; nur der bei 126° schmelzende Körper wurde zum Gegenstand näheren Studiums gemacht. Er löst sich leicht in Aethyl-, Methyl-Alkohol, Chloroform, Aceton und Essigester, nur wenig in Benzol und Aether und garnicht in Wasser: durch letzteres wird er beim Kochen zersetzt.

Die Verbindung verpufft über freier Flamme und scheidet dabei reichlich Jod aus. Mit Alkalien spaltet sie Methylamin ab.

Zwei übereinstimmende Jodbestimmungen erwiesen, dass die Substanz ebenso constituirt ist wie die früher beschriebene.

0.1763 g Sbst.: 0.1585 g CO_2, 0.0474 g H_2O. — 0.2126 g Sbst.: 8.6 ccm N (14°, 760 mm). — 0.0662 g Sbst.: 0.0761 g AgJ. — 0.1569 g Sbst.: 0.1810 g AgJ.

$C_{13}H_{17}O_2N_2J_3$. Ber. C 25.43, H 2.77, N 4.57, J 62.03.
Gef. » 24.52, » 3.01, » 4.76, » 62.11, 62.33.

Darstellung von 3.4-Dimethyl-6-phenyl-4-oxy-oxdiazin-(1.2.5) aus Diacetyl-monoxim und Benzaldoxim-chlorhydrat.

5 g Diacetylmonoxim und 7.8 g Benzaldoximchlorhydrat, ersteres in 5, letzteres in 10 ccm Methylalkohol gelöst, werden mit einander vermischt. Hierbei tritt eine Erwärmung bis auf ungefähr 45° ein.

Zur Abscheidung des Reactionsproductes wird das Gemisch nach 2—3-stündigem Stehen mit soviel absolutem Aether versetzt, bis eine Trübung eintritt. Diese verwandelt sich alsbald in einen feinkrystallinischen, farblosen Niederschlag, der sich beim energischen Reiben vermehrt und nach einigem Stehen unter Eiskühlung den Gefässinhalt zum Erstarren bringt.

Nach dem Abfiltriren und Trocknen schmilzt dieses Rohproduct zwischen 135—145°, und nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Aceton ist der richtige Schmp. 146—147° erreicht. Die Ausbeute beträgt etwa 65 pCt. der Theorie.

581. O. Hahn: Ein neues radioactives Element, das Thorium-Emanation aussendet.

(Eingeg. am 1. October 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Sackur.)

Unter obigem Titel wurde im März dieses Jahres eine vorläufige Mittheilung des Verfassers von Sir William Ramsay der Royal Society zu London vorgetragen [1]). Im Folgenden sollen kurz die Resultate der weiteren Arbeit über den gleichen Gegenstand angegeben werden; sie bilden eine Bestätigung und Fortsetzung der vorläufigen Mittheilung [2]). Es wird dabei der Name Radiothorium für das constante, stark radioactive Element vorgeschlagen, das aller Wahrscheinlichkeit nach den activen Bestandtheil des an sich wohl inactiven

[1]) Proc. Roy. Soc. 76 A, 115. Ztschr. phys. Chem. 51, 717 [1905].

[2]) Die ausführlichere Beschreibung von Darstellung und Eigenschaften des activen Körpers wird im Octoberheft des Jahrbuches für Radioactivität und Elektronik erscheinen. Dort findet sich auch die Discussion des Namens Radiothorium.

Thoriums ausmacht. Was seine Darstellung aus dem Baryum-Radium-Gemisch anbelangt, so wurde es zuerst in den leichter löslichen Laugen der Fractionirung angesammelt und dann mit etwas Eisen durch Ammoniak ausgefällt. Es stellte sich heraus, dass diese Fractionirmethode auch nach sehr häufiger Anwendung noch bei weitem nicht endgültig zum Ziele führte. Eine andere Art der Abscheidung wurde daher versucht, indem jeder einzelnen Radiumfraction, die also auch alle noch Radiothorium enthielten, ein Tropfen Eisenchloridlösung zugesetzt und dann hieraus mittels Ammoniak das Eisen gefällt wurde. Auch hierdurch wurde keine quantitative Trennung von Radium erzielt, ausserdem fand sich immer noch etwas Radium in den Ammoniakniederschlägen.

Eine Trennung mittels Schwefelsäure würde auch nicht zum Ziele führen, da das Radiothorium mitgerissen würde.

Durch Wiederholung der angegebenen Methoden lässt sich aber eine befriedigende Trennung des Radiothoriums vom Radium erreichen.

Eine grössere Schwierigkeit liegt dann in der Concentration der Radiothoriumfällungen. Chemisch bestehen diese hauptsächlich aus Eisen und einem den seltenen Erden angehörigen Element, dessen Natur noch nicht erkannt ist. Thorium scheint es nicht zu sein.

Die zuerst ausgeführte Methode der Trennung des Radiothors von der Hauptmenge des Eisens mittels Ammoniumoxalat oder Oxalsäure ist deshalb nicht zweckmässig, weil die Weiterverarbeitung der — natürlich nur nach mg zählenden — Oxalate ohne Verlust schwer durchzuführen ist. Einmalige Fällungen führen überhaupt niemals zum Ziele, es muss immer ein Fraktionirmechanismus eintreten. Ziemlich guten Erfolg bietet die »Carbonattrennung«. Die sauren Lösungen werden mit Ammoniumcarbonat im Ueberschuss kalt gefällt. Im Filtrat scheidet sich beim Kochen etwas basisches Carbonat aus, das relativ stärker activ ist als das kalt gefällte Carbonat. Kurz nach der Fällung sind die Activitätsverhältnisse allerdings etwas verschoben, da Thorium X in der ersten Fällung mehr concentrirt ist und in der zweiten Fällung sich erst neu zu bilden hat. — Die bald zu geringen Mengen verhindern auch hier ein mehrmaliges Wiederholen. Als weitaus stärkstes Product wurden bis jetzt 10.9 mg einer schmutzig bräunlichen, durchaus nicht einheitlichen Substanz erhalten. Sie giebt nahezu 700000-mal mehr Emanation ab als ein gleiches Gewicht gewöhnlichen Thoriums unter denselben Bedingungen; die 10.9 mg entsprechen an Activität also etwa $7^1/_2$ kg Thorium gewöhnlicher Activität. Ausser dieser Menge sind noch kleinere Mengen geringerer Activität vorhanden; es wird aber kaum gelingen, mit dem zur Verfügung stehenden Material noch eine grössere Concentration zu erzielen oder mehr zu bekommen.

Was die Eigenschaften des Radiothoriums angeht, so sagt schon der Name, dass es die radioactiven Eigenschaften des Thoriums besitzt. Dass etwa nicht nur Thorium X vorliegt, wurde bereits frühzeitig an der Constanz der Activität erkannt. Ein über ein halbes Jahr aufbewahrtes Präparat zeigte keine Spur eines Nachlassens der Activität. Die Activität von Thorium X wäre schon nach vier Tagen auf den halben Werth gesunken. Das erste Zerfallproduct des Radiothoriums ist eben dieses Thorium X. Letzteres kann in der üblichen Weise durch Fällen mit Ammoniak vom constant activen Theil getrennt werden. Als die Zeit, während der das Thorium X auf den halben Werth sinkt, wurde 4.1 Tag gefunden. Die Zerfallconstante λ ist $1.96 \cdot 10^{-6}$. Die richtige Zahl mag in kleinen Grenzen hiervon abweichen; aus a. a. O. angeführten Gründen wurden noch nicht viel einwandsfreie Messungen hierüber angestellt. Rutherford und Soddy geben 4 Tage an.

Am eingehendsten untersucht wurde die Emanation. Als Mittel aus einer grossen Anzahl von gut übereinstimmenden Emanationsmessungen mit den verschiedensten Radiothorpräparaten ergab sich für λ der Werth $1.3 \cdot 10^{-2}$, die Emanation zerfällt auf den halben Werth in 53.3 Secunden. Von anderen Seiten wurde für Thoriumemanation 51.2 und 54 Secunden gefunden. Die ausserordentlich grosse Menge der Emanation bedingt natürlich sehr charakteristische Erscheinungen im Dunkelzimmer, die sich äusserlich kaum von denen der Actinium-Emanation unterscheiden. Oeffnet man das Gläschen, das die 10.9 mg Substanz auf einem in Papier eingehüllten Filterchen enthält, so breitet sich die Emanation wolkenartig über dem Zinksulfidschirm aus, beim Fortblasen verschwindet dann das charakteristische Leuchten natürlich. Auffallend ist, dass die Emanation in die Höhe geht und nicht, wie vermuthet wurde, sich nach unten senkt. Will man nicht die bisher übliche Auffassung, dass alle radioactiven Elemente solche mit hohem Atomgewicht sind, aufgeben, so fehlt hierfür die Erklärung; messbar höhere Temperatur als die Umgebung war nicht zu constatiren. Dieselbe Eigenschaft zeigt übrigens sehr deutlich auch die Actinium-Emanation, während die auch ohne Schirm sichtbare Radium-Emanation sich deutlich wie ein schweres Gas verhält.

Da die Thorium-Emanation immer zwei bis drei Minuten zur Ansammlung bedarf, so muss man nach dem Fortblasen der Emanation wieder so lange das Gläschen verschliessen, um das Maximum der Leuchtwirkung zu erreichen.

Nach den Untersuchungen Rutherford's verhalten sich feste Thoriumverbindungen in ihrer Emanationsfähigkeit sehr verschieden; durch Glühen »deemanirte« Proben geben nur noch sehr wenig Emanation ab und nähern sich in dieser Beziehung sehr dem Radium,

das ja im festen Zustande nur minimale Mengen Radium-Emanation nach aussen abgiebt. Auch hierin zeigte sich die Uebereinstimmung des Radiothoriums mit dem »gewöhnlichen« Thorium. Die sich bewegende Emanation ist nach dem starken Glühen meiner Radiothorpräparate nicht mehr zu erkennen, die directe Leuchtwirkung auf Zinksulfid- wie Platin-Schirm aber beträchtlich vermehrt. Die sämmtliche inducirte Activität wird eben in dem Präparat aufgespeichert, die totale Activität also grösser nach dem Glühen als vor dem Glühen. Da die Thoriumemanation durch flüssige Luft condensirt wird, so erhält man durch Eintauchen in flüssige Luft vorübergehend dasselbe Resultat wie durch Glühen. Die Emanation condensirt sich im Präparat, die inducirte Activität häuft sich bis zum Gleichgewicht an, das Präparat wird stärker activ. Nach dem Herausnehmen wird es im selben Maasse wieder schwächer. Radiothorium selbst leuchtet nicht, aber das Gläschen, in welchem ein sehr starkes Präparat aufgehoben wird, zeigt dem gewöhnten Auge im Dunkeln deutliche Fluorescenz. Ganz ähnlich wie beim Actinium oder Giesel's Emanium, werden durch die starken Radiothoriumpräparate Gegenstände, die man in deren Nähe bringt, stark radioactiv. Bringt man etwas Papier in das Gläschen, das die 10.9 mg stärkster Substanz eingewickelt enthält, so zeigt das Papier nach einigen Stunden auf dem Schirm sehr starke Leuchtwirkung. Diese inducirte Activität auf dem Papier lässt sich natürlich nicht beliebig steigern; ist das radioactive Gleichgewicht hergestellt, so bleibt es so lange constant, als es in der Nähe des Präparates sich befindet. Wird es entfernt, so klingt die inducirte Activität natürlich ab. Das sogen. Scintilliren der α-Strahlen ist mit solchen inducirt activen Gegenständen glänzend zu sehen.

Zur Messung des Abklingens der inducirten Activität wurden drei verschiedene Methoden ihrer Darstellung angewandt. Die erste Methode war die auch schon früher häufig benutzte Methode des Concentrirens auf dem negativ elektrisch geladenen Stab oder Draht.

Eine zweite, bei dieser Arbeit sehr häufig benutzte Art der Darstellung war die Condensation der Emanation mittels flüssiger Luft in einer Glasspirale, Auflösen der inducirten Activität in verdünnter Säure und Eindampfen auf Uhrglas oder Schälchen.

Die einfachste Methode ist die schon oben gestreifte: Man bringt irgend einen Gegenstand in die Nähe des starken Präparates; nach einem Tage entfernt man und misst den Abfall im Elektroskop oder Elektrometer. Eines der letzteren ist zu den quantitativen Messungen natürlich immer nöthig. Es ergab sich als Mittel vieler Messungsreihen eine Zerfallsconstante $\lambda = 1.82 \cdot 10^{-5}$. Die Zeit, in der halber Werth erreicht ist, beträgt 10.6 Stunden; früher nahm man meist 11 Stunden für diesen Werth an, doch scheint in neuerer Zeit auch von anderer

Seite 10.6 gefunden worden zu sein. Die in jüngster Zeit von zwei verschiedenen Seiten ausgeführte Spaltung der inducirten Thoractivität in Thorium A und Thorium B wird dadurch natürlich nicht berührt[1]).

Von den chemischen Eigenschaften des Radiothoriums lässt sich noch nicht viel sagen. Die minimale Menge erschwert die Untersuchung sehr, ganz quantitative Fällungen der Activität werden nie erreicht, viel chemische Operationen können daher leicht eine ganz gewaltige »Verdünnung« der Substanz hervorbringen. Die Reactionen des Radiothoriums scheinen die der seltenen Erden zu sein, was ja auch das naheliegendste ist. Ob sich Radiothorium aber chemisch ganz genau wie Thorium verhält, ist sehr zweifelhaft, verschiedene Erscheinungen sprechen dagegen.

Bei allen chemischen Versuchen ist auf Thorium X Bedacht zu nehmen, das unter Umständen anfängliche Verschiebungen bedingt. Daher sind die Messungen immer mindestens zweimal zu verschiedenen Zeiten vorzunehmen. Dass das Radiothorium von allen Niederschlägen oft in ziemlich bedeutender Menge mitgerissen wird, kann anfangs leicht zu Irrthümern über die chemische Zugehörigkeit führen.

Die Gründe, die dafür sprechen, dass das Radiothorium den radioactiven Bestandtheil des Thoriums, das dann selbst inactiv ist, ausmacht, sind an anderem Ort näher discutirt[2]); sie führten auch zu der Wahl des Namens. Vorkommen und Verhalten des Radiothoriums lassen dann die Möglichkeit ins Auge fassen, dass dieses das erste langsame Umwandlungsproduct des Thoriums ist. Zwischen Thorium und Radiothorium bestände also ein ähnlicher genetischer Zusammenhang, wie zwischen Uran und Radium, ein Zusammenhang, der in jüngster Zeit durch die Untersuchungen Soddy's[3]) experimentell bewiesen ist.

University College London.

---

[1]) 1. J. M. W. Slater, Inducirte Activität des Thoriums. Chem. Central-1905 I, 1629.
2. W. von Lerch, Desgl. Ber. d. Wiener Akad. 1905. 2. März.

[2]) cf. auch Sackur, diese Berichte 38, 1756 [1905].

[3]) Phil. Mag. [6] 9, 768. Cfr. Boltwood, Amer. Journ. Science [4] 20, 239.

582. Herbert Teichner und Hugo Weil: Notiz über eine einfache Darstellung von 2-Oxy-1.4-naphtochinon.

(Eingeg. am 16. August 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

Das Oxynaphtochinon ist bisher nur auf ziemlich umständlichem Wege dargestellt worden[1]). Wir haben gefunden, dass es sich auf recht einfache Weise aus β-Naphtochinon erhalten lässt, wenn man dieses mit einer Mischung von Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge oxydirt. Das Wasserstoffsuperoxyd muss in ziemlich erheblichem Ueberschusse vorhanden sein, da sonst die zersetzende Wirkung der Natronlauge auf das β-Naphtochinon der oxydirenden Wirkung des Wasserstoffsuperoxydes vorausläuft. Man reibt z. B. 1.6 g β-Naphtochinon mit wenig Wasser zu einem dünnen Brei und giebt nun zu der von aussen gekühlten Suspension das mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnte Gemisch von der 20-fachen Menge Wasserstoffsuperoxyd (3 Gew.-Procente Wasserstoffsuperoxyd) und 10 ccm Natronlauge 38° Bé. mit einem Male zu. Es bildet sich zunächst eine orangebraune Lösung, aus welcher sich manchmal sofort und oft auf Zusatz von weiterer concentrirter Natronlauge schöne rothe Krystalle mit metallischem Oberflächenreflex ausscheiden, die nichts anderes sind als 2-Oxy-1.4-naphtochinonnatrium. Das daraus hergestellte 2-Oxy-1.4-naphtochinon schmolz bei 190° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.131 g Sbst.: 0.333 g CO_2, 0.0401 g H_2O.

$C_{10}H_5O_2.OH$. Ber. C 68.96, H 3.45.

Gef. » 69.11, » 3.40.

In ganz ähnlicher Weise lässt sich die Oxydation des 1.2-naphtochinon-6-sulfosauren Natriums zu dem entsprechenden 2-oxy-1.4-naphtochinon-6-sulfosauren Natrium bewirken. Letzteres scheidet sich erst auf Zusatz von Kochsalz aus und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in schönen, rothen Nadeln erhalten.

Völlig verschieden davon waren dagegen die Erscheinungen, welche bei gleicher Behandlung des 1.2-naphtochinon-3.6-disulfosauren Natriums (Chinon des »R«-Salzes) auftraten. Die Lösung durchlief eine Reihe von Farben und wurde schliesslich sattgelb. Es scheint, dass die 3-ständige Sulfogruppe die in den vorhergehenden Fällen eintretende Umlagerung des 1.2 Chinons in ein 1.4-Chinon verhindert und dass die gelbe Substanz [es lassen sich durch Zusatz von Kochsalz mini-

---

[1]) Martius, Griess, Ann. d. Chem. 134, 377; Graebe, Ludwig, Ann. d. Chem. 154, 321; Liebermann, Jacobson, Ann. d. Chem. 211, 80; Diehl, Merz, diese Berichte 11, 1315 [1878]; Baltzer, diese Berichte 14, 1900 [1881]; Korn, diese Berichte 17, 3021 [1884] u.a.m.; D.R.-P. No.100703.

male Mengen einer gelben Substanz ausscheiden, welche sich in Alkalien mit tiefgelber Farbe löst und auf Zusatz von Säuren farblos wird] ein Product darstellt, welches durch Zersetzung des wohl primär gebildeten 1.2-Oxynaphtochinonderivates durch das Alkali entstanden ist.

München, Chem. Lab. von H. Weil.

---

583. Herbert Teichner: Zur Constitution der Oxyazokörper.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. October 1905.)

Die Formulirung der *o*-Oxyazokörper als Chinonhydrazone ist in letzter Zeit durch eine Reihe von Abhandlungen[1]) wieder zweifelhaft geworden.

Bei Betrachtung der allgemeinen Eigenschaften dieser Körper fällt es auf, dass den Azofarbstoffen aus β-Naphtol die leichte Veränderlichkeit der wirklichen β-Naphtochinonderivate vollkommen abgeht. Das in der voranstehenden Mittheilung geschilderte abweichende Verhalten der 1.2-Naphtochinon-3.6-disulfosäure (im Folgenden kurz »R«-Chinon genannt) veranlasste mich zu prüfen, ob vielleicht in diesem Falle auch die Einwirkung von Phenylhydrazin zu Reactionsproducten führen würde, welche sich von den bisher studirten Abkömmlingen des β-Naphtochinons unterscheiden. Diese Erwartung hat sich in der That bestätigt. Es findet bei der Einwirkung des Phenylhydrazins in wässrig-alkoholischer Lösung stets zunächst eine starke Gasentwickelung statt, und man erhält in der Hauptsache das Phenylhydrazinsalz der 1.2-Dioxynaphtalin-3.6-disulfosäure. Unter geeigneten Bedingungen bildet sich jedoch daneben und zwar in stets wechselnder, aber verhältnissmässig geringer Menge ein Hydrazin-Condensationsproduct, dessen ganzes Verhalten einen recht auffallenden Unterschied gegenüber dem aus »R«-Salz und diazotirtem Anilin dargestellten Farbstoff zeigt, sodass ich vermuthe, hier ein wahres Hydrazon in Händen zu haben.

Während der Farbstoff als ein kräftiges Ponceau bekannt ist, bildet das aus Phenylhydrazin und R-Chinon gewonnene Product

---

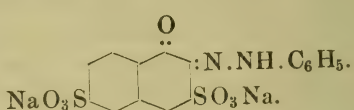
[1]) H. Goldschmidt, diese Berichte 24, 2300 [1891]; 25, 1324 [1892]; 38, 1098 [1905]. G. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, 3. Aufl., 2. Bd., S. 71ff. R. Nietzki, Chemie der organischen Farbstoffe, 4. Aufl., S. 31ff. und S. 61. Liebermann, diese Berichte 16, 2858 [1883]; Zincke, diese Berichte 17, 3032 [1884]; 21, 3026 [1888] etc., u. a. m.

orangefarbene Krystalle von geringer Färbekraft. Der Farbstoff kann ohne Veränderung tagelang mit einer wässrigen Lösung von Phenylhydrazin gekocht werden, während meine neue Substanz dabei zu dem schon oben erwähnten Phenylhydrazinsalz der 1.2-Dioxynaphtalin-3.6-disulfosäure reducirt wird. Durch Kochen mit Natriumbisulfitlösung wird meine Subs'anz entfärbt; beim Zersetzen mit Säuren bleibt dann die Lösung farblos, während bei gleicher Behandlung des Azofarbstoffes dieser Letztere zurückgewonnen wird.

Diese Unterschiede können nicht wohl durch Stellungsisomerie allein erklärt werden, denn ich habe mich überzeugt, dass bei anderen Sulfoderivaten des 1.2-Naphtochinons, z B. bei der 1.2-Naphtochinon-6-monosulfosäure (im Folgenden kurz »S«-Chinon genannt), das Hydrazon dem Farbstoff in seinen Eigenschaften, Intensität und Nuance der Färbung, Verhalten gegen Phenylhydrazin, Natriumbisulfit etc. völlig analog ist.

a) 2 g R-Chinon werden in 25 ccm Wasser gelöst, hierauf 25 ccm 20 vol.-procentige Schwefelsäure zugesetzt und unter Kaltwasserkühlung vereinigt mit einer mit 10 ccm 20 vol.-procentiger Schwefelsäure angesäuerten Lösung von 2.5 g Phenylhydrazin in 25 ccm reinem Alkohol.

Es entsteht immer eine mehr oder weniger starke Gasentwickelung; die Lösung wird orangefarbig, und nach 1—2-tägigem Stehen scheidet sich das Hydrazon in schönen, orangefarbenen Nadeln ab. Diese werden abgesaugt, auf Thon getrocknet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und zur Analyse im Vacuumexsiccator aufbewahrt.



0.0682 g Sbst.: 0.0850 g CO_2, 0.0252 g H_2O. — 0.0508 g Sbst.: 2.5 ccm N (22°, 721 mm).

$C_{16}H_{10}O_7N_2S_2Na_2 + 6\,H_2O$. Ber. C 34.28, H 3.92, N 5.00.
Gef. » 33.98, » 4.10, » 5.28.

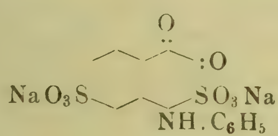
b) 1 g S-Chinon wurde in 17 ccm Wasser gelöst und mit 20 ccm 20 vol.-procentiger Schwefelsäure versetzt, hierauf unter Kaltwasserkühlung vereinigt mit einer mit 8 ccm 20 vol.-procentiger Schwefelsäure angesäuerten Lösung von 1.7 g Phenylhydrazin in 17 ccm reinem Alkohol.

Die Lösung wird hier stark roth, und schon nach einigem Stehen scheidet sich der Farbstoff aus, der demjenigen aus Schäffer-Salz und diazotirtem Anilin ausserordentlich ähnlich ist.

In beiden Fällen sind die Ausbeuten nicht erheblich, ohne dass es mir gelungen wäre, die Bedingungen für die beste Ausbeute genau zu fixiren.

Angeregt durch diese Beobachtungen, habe ich auch die Einwirkung von Anilin auf R-Chinon studiert. Das hierbei erhaltene Product ist ein schön orangefarbener Körper, während die analogen Producte aus dem Schäffer-Chinon und dem β-Naphtochinon selbst eine rothe Färbung zeigen. Die Anilin-Condensationsproducte können mit Leichtigkeit und in guten Ausbeuten erhalten werden, wenn man wie folgt verfährt:

a) 1.4 g R-Chinon werden in 19 ccm kaltem Wasser gelöst, soviel reiner Alkohol hinzugesetzt, bis eine schwache Ausscheidung von R-Chinon beginnt, und nun diese Suspension durch Einstellen in ein warmes Wasserbad wiederum in Lösung gebracht. Jetzt setzt man 0.37 g Anilin, in 5 ccm Alkohol gelöst, hinzu und lässt langsam erkalten. Es scheiden sich bald prächtige, orangefarbene Krystalle ab, welche abgesaugt, auf Thon gestrichen und im Exsiccator getrocknet werden.



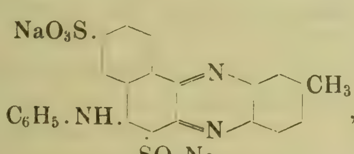
0.1772 g Sbst.: 0.2358 g CO_2, 0.0570 g H_2O.

$C_{16}H_9O_8NS_2Na_2 + 4H_2O$. Ber. C 36.57, H 3.23.

Gef. » 36.28, » 3.50.

b) 1.3 g S-Chinon werden in 25 ccm Wasser gelöst und nach gleicher Behandlung mit 0.7 g Anilin, in 5 ccm Alkohol gelöst, versetzt. Nach einigem Stehen scheiden sich dunkelrothe Krystalle ab.

Das aus dem R-Chinon und Anilin erhaltene Product condensirt sich mit *o*-Toluylendiamin[1]) zu einer blutrothen Substanz von der Formel



0.1868 g Sbst.: 13.7 ccm N (19.5°, 724 mm).

$C_{23}H_{15}O_6N_3S_2Na_2$. Ber. N 7.79. Gef. N 8.00.

wie dies im allgemeinen für *o*-Diketone (β-Naphtochinon)[2]) charakteristisch ist, während das analoge Product aus Schäffer-Chinon und Anilin dabei keine Veränderung erleidet.

---

[1]) Hinsberg, diese Berichte 17, 318 [1884]; 18, 1228 [1885].

[2]) Hantower und Täuber, diese Berichte 31, 2158 [1898]; Witt, diese Berichte 24, 3163 [1891].

Die Gründe sind wohl die gleichen, welche für die Verschiedenheit der Phenylhydrazin-Einwirkungsproducte angeführt sind, dass sich nämlich beim R-Chinon durch den Einfluss der 3-ständigen Sulfogruppe Derivate des β-Naphtochinons bilden, während sonst solche des α-Naphtochinons entstehen.

Da die Bearbeitung des Themas wegen Aenderung meines Lebensstellung möglicherweise eine Unterbrechung erleidet, sehe ich mich veranlasst, diese vorläufigen Mittheilungen zu machen.

München, chem. Laboratorium H. Weil, im August 1905.

584. E. H. Riesenfeld: Ueberchromsäuren.

(Nach Versuchen der HHr. Kutsch, Ohl und Wohlers.)

[Aus dem chem. Universitäts-Laboratorium (Philos. Abtheilg.) Freiburg i. Br.]

(Eingeg. am 2. October 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. O. Sackur.)

In einer früheren Mittheilung[1]) wurde die Darstellungsweise der Alkalisalze einer Ueberchromsäure beschrieben, deren Zusammensetzung der Formel H_3CrO_8 entspricht. Dieselben wurden durch Oxydation einer alkalischen, wässrigen Lösung von Chromsäure durch 30 procentiges Wasserstoffsuperoxyd erhalten, wobei nur durch Eiskühlung vermieden werden musste, dass sich das Reactionsgemisch durch die bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds entbundene Wärmemenge erhitzte. Die so dargestellten, schön krystallisirten, rothbraunen Salze sind die höchsten bisher bekannten Oxydationsproducte des Chroms.

Säuert man die Lösung vor Hinzufügen des Wasserstoffsuperoxyds an, wobei es gleichgültig ist, ob man eine starke Säure (z. B. Salzsäure), eine mittelstarke (Oxalsäure) oder eine schwache (Essigsäure) anwendet, so entstehen blaue, ebenfalls gut krystallisirte Salze. Diese sind jedoch viel unbeständiger als die rothen, sauerstoffreicheren Verbindungen, sodass es während des heissen Sommers unmöglich war, sie in trocknem Zustande längere Zeit unzersetzt aufzubewahren. Durch die Uebereinstimmung der Eigenschaften und unserer in der vorigen Arbeit angeführten Analysenzahlen mit den von Wiede[2]) erhaltenen ist sehr wahrscheinlich gemacht, dass diese Salze identisch sind mit Substanzen, die Wiede auf einem anderen Wege, nämlich durch Hinzufügen von alkoholischer Alkalilösung zu ätherischer Ueberchromsäurelösung bei tiefer Temperatur (— 5°) gewonnen hat.

[1]) Diese Berichte 38, 1885 [1905].

[2]) Diese Berichte 31, 516, 3139 [1898].

Für diese giebt **Wiede** die Formeln KH_2CrO_7 und $(NH_4)H_2CrO_7$ an. Die diesen Salzen zu Grunde liegende Säure hat also, wie wir bis auf weiteres annehmen können, die empirische Zusammensetzung H_3CrO_7.

Fügt man zu einer Lösung von 1 g Chromsäureanhydrid in 100 ccm Wasser an Stelle von Alkali 10 g **Pyridin**, so entsteht bei der Oxydation durch 25 ccm 3-proc. Wasserstoffsuperoxyd ein ebenfalls blauer, krystallinischer Körper der Zusammensetzung $PyHCrO_5$. Auch diese Substanz ist schon früher von **Wiede**[1]) beschrieben und analysirt worden. Er hatte sie, wie das entsprechende Anilin-, Chinolin-, Piperidin-, Trimethylamin- und Tetramethylammonium-Salz durch Zusatz der freien Basen zur ätherischen Ueberchromsäurelösung erhalten.

Die Ausführung der Analysen wurde in der vorhergehenden Arbeit ausführlich besprochen.

Chrombestimmung. **Wiede**: 24.3 pCt. Cr.

g Sbst.	g Cr_2O_3	pCt. Cr	Mittel	Ber.
0.1893	0.0679	24.56		
0.2627	0.0908	23.67	24.16	24.5
0.2295	0.0813	24.26		

Sauerstoffbestimmung. **Wiede**: 22.8 pCt. O_2 über Cr_2O_3.

g Sbst.	ccm. O_2	Barom.	Temp.	ccm $Na_2S_2O_3$ 0.0937 pCt. N	pCt. O_2 über Cr_2O_3	Mittel	Ber.
0.1454	25.70	739.6	21.3	0.30	22.90	22.97	22.58
0.1504	26.75	740.0	20.80	0.15	23.04		

Diese Salze leiten sich demnach von einer hypothetischen Säure $HCrO_5$ ab.

Endlich kann man aus der gleichen Lösung noch eine vierte Körperklasse gewinnen. Lässt man die zur Darstellung des rothen Ammoniumsalzes der Formel $(NH_4)_3CrO_8$ bestimmte, sehr verdünnte Lösung bei Zimmertemperatur ganz ruhig stehen, sodass eine Uebersättigung eintritt und keine momentane Salzausscheidung erfolgt, dann setzen sich aus dieser Lösung nach 12—24 Stunden Krystalle der Zusammensetzung $CrO_4.3NH_3$ ab. Diese sind nur etwas dunkler gefärbt, als die Krystalle der Formel $(NH_4)_3CrO_8$, immerhin aber diesen bei oberflächlicher Betrachtung sehr ähnlich. Unter dem Mikroskop sieht man lange, dunkelgelb gefärbte Prismen. Auch diese Krystalle sind schon von **Wiede** gewonnen worden, indem er eine alkoholfreie, ätherische Lösung von Chromsäureanhydrid mit einem Ueberschusse von Wasserstoffsuperoxyd in concentrirtes Ammoniak einfliessen liess.

[1]) Diese Berichte 31, 2178 [1897].

Ammoniakbestimmung. Wiede: 30.0 pCt. NH_3.

g Sbst.	ccm HCl 0.519 *n.*	ccm KOH 0.450-*n.*	pCt. NH_3	Mittel	Ber.
0.7964	55.00	32.38	29.76	30.30	30.53
0.8012	55.00	31.15	30.83		

Sauerstoffbestimmung. Wiede: 23.8 pCt. O_2 über Cr_2O_3.

g Sbst.	ccm O_2	red. Barom.	Temp.	ccm $Na_2S_2O_3$ 0.0937 *n.*	pCt O_2 über Cr_2O_3	Mittel	Ber.
0.0490	5.20	735	21.43°	7.30	24.40		
0.0509	5.10	735	22.60°	7.75	23.81	23.69	23.68
0.0500	4.60	743	21.65°	7.50	22.85		

Chrombestimmung. Wiede: 31.03 pCt. Cr.

g Sbst.	g Cr_2O_3	pCt. Cr	Mittel	Ber.
0.2008	0.0937	31.94	31.87	31.14
0.2007	0.0932	31.80		

Hier haben wir also eine Oxydationsstufe des Chroms der empirischen Zusammensetzung CrO_4[1]).

Ist die nahe chemische Beziehung der vier Körperklassen H_3CrO_8, H_3CrO_7, $HCrO_5$ und CrO_4 schon dadurch wahrscheinlich gemacht, dass sie sich alle unter ganz analogen Bedingungen aus Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd bilden, so wird diese Vermuthung dadurch bestätigt, dass es leicht gelingt, diese Verbindungen in einander überzuführen.

Versetzt man eine wässrige Paste von $(NH_4)_3CrO_8$ mit Säure, so tritt lebhafte Sauerstoffentwickelung und intensive Blaufärbung ein, und es scheidet sich das Salz der Zusammensetzung $(NH_4)H_2CrO_7$ ab. Diese Umwandelung erfolgt so glatt, dass Hofmann und Hiendlmaier[2]), die sie zuerst beobachtet hatten, irrthümlich glaubten, dass hierbei ein neutrales Salz $(NH_4)_2CrO_6$ in das entsprechende saure $(NH_4)HCrO_6$ übergehe. Fügt man zur wässrigen Paste von $(NH_4)_3CrO_8$ oder $(NH_4)H_2CrO_7$ einen Ueberschuss von Pyridin, so erhält man das Salz $PyHCrO_5$. Endlich entsteht aus allen drei Salzen $(NH_4)_3CrO_8$, $(NH_4)H_2CrO_7$ und $PyHCrO_5$, wenn man sie in wässriger Lösung mit einem Ueberschusse von Ammoniak stunden- oder tage-lang bei Zimmertemperatur stehen lässt, $CrO_4.3NH_3$, das stabilste aller höheren Oxydationsproducte des Chroms. Dass die Bildung und Zersetzung dieser vier Körperklassen, ausser denen bisher keine höheren Oxydationsproducte des Chroms bekannt sind, durch die Aufnahme

---

[1]) Alle diese Substanzen können auch — freilich in schlechterer Ausbeute — durch Oxydation der Chromatlösung mit 3-proc. Wasserstoffsuperoxyd dargestellt werden.

[2]) Diese Berichte 37, 3405 [1904].

und Abgabe von Wasserstoffsuperoxyd erklärlich werden kann, zeigen die folgenden Gleichungen:

$$2\,CrO_4 + H_2O_2 = 2\,HCrO_5,$$

$$2\,CrO_4 + 3\,H_3O_2 = 2\,H_3CrO_7,$$

$$2\,CrO_4 + 5\,H_2O_5 = 2\,H_3CrO_8 + 2\,H_2O.$$

Alle diese Verbindungen färben, wenn ihre wässrige Lösung mit Aether übergossen wird, auf Säurezusatz den Aether violett-blau, wobei der Farbton je nach dem Sauerstoffgehalte der Chromverbindung und der Concentration der Säure vom rothvioletten bis zum tiefsten indigblau überspielt und zwar so, dass die stark saure Lösung der höchsten Oxydationsstufe die intensivste Blaufärbung giebt.

Da sich diese Substanzen bei der Oxydation wässriger Chromsäurelösungen unter ganz analogen Bedingungen bilden und zwar sowohl aus der ätherischen Lösung (Wiede) als auch direct aus der wässrigen Lösung (Verf.) gewonnen werden können, so kann man zunächst annehmen, dass auch in der analytisch wichtigen, blauen, ätherischen sogenannten »Ueberchromsäurelösung« nicht eine einheitliche Substanz, sondern ein Gemisch dieser Stoffe vorliegt. Für diese Mischung will ich auch fernerhin die unbestimmte Bezeichnung »Ueberchromsäuren« beibehalten. Es liegt aber kein Grund vor, irgend einer derselben, etwa, wie Wiede es thut, der Säure $HCrO_5$, durch die Bezeichnung »Ueberchromsäure« eine Sonderstellung zu verleihen.

Bis eingehendere Untersuchungen vorliegen, dürfte es angezeigt sein, von jeder Speculation über die Constitution dieser Stoffe abzusehen und sich mit der empirischen Formel $2\,CrO_4 + x\,H_2O_2$ zu begnügen, die weiter nichts als die stöchiometrische Zusammensetzung der verschiedenen Körper übersichtlich darstellen soll. Den Säuren der einzigen, bisher bekannten Salze genügen die Gleichungen $x = 1$, 3 und 5. Die Bezeichnung »Ueberchromsäure« auf den Grundstoff CrO_4 zu übertragen scheue ich, da sich dieser Körper eher wie ein Oxyd zu verhalten scheint und sein Säurecharakter erst durch die Aufnahme von Wasserstoffsuperoxyd mehr und mehr gestärkt wird.

Um den Beweis zu erbringen, dass die Blaufärbung des Aethers allein durch das Oxyd CrO_4 und den sich von diesem ableitenden Verbindungen hervorgerufen wird, bedarf es, da keinerlei Anzeichen für die Existenz noch höherer Oxydationsproducte vorhanden sind, nur noch des Nachweises, dass Verbindungen, die sich von einem Oxyd (oder Säureanhydrid) Cr_2O_7 ableiten, falls solche überhaupt existiren, keine Blaufärbung des Aethers mehr hervorbringen. Es ist nun, wie in einer späteren Arbeit gezeigt werden soll, in der That gelungen, die Existenz derartiger Verbindungen wahrscheinlich zu machen und zu zeigen, dass diese Verbindungen garkeine Blaufärbung des Aethers mehr verursachen.

Nachschrift. Nach Zusammenstellung dieser Arbeit erschien eine Mittheilung der HH. Hofmann und Hindlmaier[1]), in der sie behaupten, dass Verfasser die von ihnen früher beschriebenen chromatodipersauren Ammoniumsalze nur deshalb nicht erhalten habe, weil er mit stärkeren Ammoniakconcentrationen arbeitete. Demgegenüber verweist Verfasser nochmals auf seine vorhergehende Arbeit[2]), in der er bereits den Nachweis führte, dass man, auch wenn man genau nach der Hofmann-Hindlmaier'schen Vorschrift verfährt, die von ihnen beschriebenen Salze nicht erhalten kann. Auf den übrigen Inhalt der Mittheilungen der HH. Hofmann und Hindlmaier, in denen sie höhere Oxydationsproducte beschreiben, die Verfasser auch schon erhalten hatte[3]), und in denen sie auch die Sauerstoffbestimmungsmethode des Verfassers (Addition des gasanalytisch und titrimetrisch bestimmten Sauerstoffs) benutzen, wird noch ausführlich zurückgekommen werden.

---

585. J. Sand und O. Burger: Complexe Molybdänrhodanide.

[Mitth. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 10. October 1905.)

Bei complexen Kobaltirhodanverbindungen der Tetramminreihe hat A. Werner[4]) Isomerieerscheinungen beobachtet; so wurden zwei isomere Reihen von Dirhodanotodiäthylendiamminkobaltisalzen isolirt, deren Verschiedenheit A. Werner darauf zurückführt, dass hier nicht nur verschiedene räumliche Configuration in den Octaëdercomplexen, sondern auch Structurisomerie in den Rhodangruppen vorliegt.

Da reine Structurisomerie bei nicht complexen Rhodaniden noch nicht beobachtet ist, so gewinnt das Studium complexer Rhodanverbindungen von Metallen wechselnder Valenz erhöhtes Interesse, und wir haben deshalb eine Untersuchung der bislang unbekannten Rhodanide des vierwerthigen Molybdäns in Angriff genommen; es wurden die im Folgenden beschriebenen, sehr gut charakterisirten Pyridinverbindungen von Molybdänrhodaniden isolirt, deren Umlagerung[5]) in isomere Verbindungen versucht werden soll.

---

[1]) Diese Berichte 38, 3059 [1905]. [2]) Diese Berichte 38, 1885 [1905].

[3]) $(NH_4)HCrO_7$: Diese Berichte 38, 1888 [1905]. $PyHCrO_5$: Vortrag vor der Chemischen Gesellschaft Basel-Freiburg-Mühlhausen-Strassburg am 25. Februar 1905. $CrO_4.3NH_3$: Vorstehende Mittheilung.

[4]) Zeitschr. für anorgan. Chem. **22**, 108, 123 [1900].

[5]) J. Sand, diese Berichte **36**, 1436 [1903].

Giebt man zu einer angesäuerten Lösung von Ammoniummolybdat und Rhodanammonium ein Reductionsmittel, so entsteht eine tief rothbraune Färbung, die zum Nachweis des Molybdäns dient. Die färbende Substanz lässt sich durch Aether oder Amylalkohol ausschütteln, beim Verdampfen der Lösungsmittel bleiben aber nur halbfeste Massen zurück, und Braun[1]) konnte die Natur dieser Substanz und namentlich die Oxydationsstufe des Molybdäns in dieser amorphen Verbindung nicht zu ermitteln.

Man erhält aber wohldefinirte krystallisirte Substanzen, wenn man die ätherischen oder amylalkoholischen Auszüge aus den sauren Lösungen des rothen Molybdänrhodanids mit tertiären Basen behandelt. Bei Verwendung von Pyridin entstehen je nach den Versuchsbedingungen zwei verschiedene Körper: Molybdändipyridintetrarhodanid, $Mo(SCN)_4Py_2$ (I); braunrothe, diamantglänzende Krystalle, oder auch wohlausgebildete hellgelbe Tafeln der Zusammensetzung $Mo(SCN)_4Py_4 + 2PyHSCN$ (II); Chinolin vereinigt sich mit dem Rhodanid der amylalkoholischen Lösung zu einem braunvioletten Salz der Formel $Mo(SCN)_4Ch_4$ (III)

Die Zusammensetzung der Pyridinverbindung I zeigt, dass das in organischen Lösungsmitteln leicht lösliche rothe Rhodanid sich vom vierwerthigen Molybdän ableitet; das analytische Verhalten des Pyridinsalzes II giebt Aufschluss über die Zahl der Gruppen, die in erster Sphäre an das Metallatom gelagert sind; das Molybdän scheint hier die Coordinationszahl sechs zu entfalten wie das ihm im periodischen System nahestehende Chrom.

Aus einer wässrigen Lösung des gelben Rhodanides (II), das sechs Rhodanreste im Molekül enthält, werden nämlich nur vier durch Silbernitrat augenblicklich gefällt, die zwei übrigen Rhodangruppen entziehen sich durch ihre Stellung innerhalb des Complexes einer weitergehenden Ionisation.

Danach gelangt man für das gelbe Rhodanid (II) zu den Constitutionsformeln

$$\left[\overset{IV}{Mo}\begin{smallmatrix}Py_4\\(SCN)_2\end{smallmatrix}\right](SCN)_2 + 2PyHSCN \quad \text{oder} \quad \left[\overset{IV}{Mo}\begin{smallmatrix}(PyHSCN)_2\\Py_4\end{smallmatrix}\right](SCN)_4.$$

Demnach liegt hier ein Theil des Pyridins in der Pyridiniumform vor; es sei daher hier an ein von Pfeiffer[2]) beschriebenes Triaquochromsalz erinnert, dem die Formeln

$$\left[Co\begin{smallmatrix}Cl_3\\(H_2O)_3\end{smallmatrix}\right] + 2PyHCl \quad \text{oder} \quad \left[CO\begin{smallmatrix}Cl\\(PyHCl)_2\\(H_2O)_3\end{smallmatrix}\right]Cl_2$$

zugeschrieben worden.

---

[1]) Zeitschr. für analyt. Chem. 2, 36; 6, 86.

[2]) Diese Berichte 34, 2563 [1901].

Nachdem so bei dem gelben Rhodanid (II) die Coordinationszahl sechs sehr wahrscheinlich gemacht ist, wird man der braunen Pyridinverbindung (I) und dem braunvioletten Chinolinsalz (III) die Formeln

$$\text{I. } \left[\text{Mo}\ {}^{\text{Py}_2}_{(\text{SCN})_4}\right] \qquad \text{III. } \left[\text{Mo}\ {}^{\text{Ch}_4}_{(\text{SCN})_2}\right](\text{SCN})_2$$

zuschreiben dürfen.

Diese Formeln sollen noch durch Bestimmung der Zerfallsconstanten dieser Complexe gestützt werden. Die Rhodangruppen des Rhodanids I sind zwar durch Silbernitrat in saurer Lösung fällbar; diese Reaction beweist aber in diesem negativen Falle nichts über die Art und den Betrag der Ionisirung der Rhodanreste, sondern sie zeigt nur, dass die Zerfallsgeschwindigkeit des Complexes hier ungleich grösser ist als etwa bei dem gelben Hexarhodanid (II).

Die Oxydationsstufe dieser Substanzen lässt sich wegen ihres Rhodangehaltes durch Titration mit Permanganat nicht feststellen; es wurde daher das braune Molybdändipyridintetrarhodanid durch Chlorwasserstoff in Acetonlösung in ein Chlorid der Formel

$$\text{MoCl}_4.6\,\text{PyHCl (IV)}$$

übergeführt, das in schönen, gelben Prismen erhalten wurde. Man kann dem Dekachlorid (IV) die Formel $[\text{Mo}(\text{PyHCl})_6]\text{Cl}_4$ zuschreiben, doch ist eine definitive Entscheidung unter den möglichen Formulirungen noch nicht getroffen worden.

Dieses Chlorid ist nun in Wasser spielend löslich, alles Chlor in salpetersaurer Lösung als Chlorsilber fällbar (vergl. oben). Die Titration in stark schwefelsaurer Lösung durch Permanganat ergab Zahlen, die dem Uebergange von vierwerthigem in sechswerthiges Molybdän nur angenähert entsprechen; der Mehrverbrauch von Permanganat über den theoretischen Werth ist hier wohl auf Kosten der gelösten Salzsäure und des salzsauren Pyridins zu setzen.

Die Reduction von Molybdänsäure in saurer Lösung durch Metalle von hoher Wasserstoffüberspannung geht quantitativ bis zu der dreiwerthigen Form des Molybdäns[1]), die Herstellung der rothen Rhodanidlösung geschah daher durch elektrolytische Reduction an einer grossen Platinkathode, deren Spannung[2]) stets so niedrig gehalten wurde, dass gasförmiger Wasserstoff nicht zum Entweichen kam.

100 g Rhodanammonium und 20 g Ammoniummolybdat werden in Wasser gelöst und mit viel verdünnter Salzsäure versetzt. Gesammtvolumen der Flüssigkeit ca. 750 ccm. In die Lösung taucht als Anode ein Platinblech von 600 qcm. Bleianode in Thonzelle mit verdünnter

[1]) Glasmann, diese Berichte 38, 604 [1905].

[2]) Messungen über das während der Reduction herrschende Kathodenpotential werden noch ausgeführt.

Schwefelsäure. Batteriesp. 12 Volt, Stromstärke 2 Amp. Während der Elektrolyse wird die Kathodenflüssigkeit gut gerührt.

Die Elektrolyse wird fortgesetzt bis die für den Uebergang von MoO_3 in MoO_2 berechnete Elektrizitätsmenge den Elektrolyten passirt hat; die undurchsichtig purpurroth gefärbte Kathodenlösung darf kaum den Geruch von Schwefelwasserstoff erkennen lassen.

Molybdän-dipyridin-tetrarhodanid, $Mo[Py_2(SCN)_4]$.

Der durch elektrolytische Reduction gewonnenen rothen Rhodanidlösung lässt sich durch Schütteln mit dem halben Volumen Aether nahezu sämmtliche färbende Substanz entziehen. Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Schicht wird mit Pyridin versetzt, bis der Aether fast farblos abläuft. Man giesst von dem ausgeschiedenen violettbraunen, zähen Oele ab und wäscht dieses mehrmals mit reinem Aether aus. Das Oel erstarrt manchmal nach Stunden zu einer braunen Krystallmasse; schneller und schöner aber erhält man die Substanz, wenn man das Oel mit absolutem Alkohol kurz aufkocht. Es entstehen dann in der Siedehitze plötzlich Krystalle, von welchen man rasch abfiltrirt. Man erhält so dunkelbraunrothe, federförmig an einander gereihte Krystalle von charakteristischem Diamantglanze. Sie sind in der Kälte schwer löslich in Alkohol, Aceton und Aether, leicht in Pyridin und Mineralsäuren. Schmp. unscharf 180°.

Die Molybdänbestimmung geschah durch Abrösten im Rose-Tiegel; das Rhodan wurde in salpetersaurer Lösung als Silbersalz gefällt. Die Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab hier wie bei den anderen Substanzen zu niedrige Werthe.

Zur Analyse wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisirt.

0.1902 g Sbst.: 0.0566 g MoO_3. — 0.1611 g Sbst.: 0.0481 g MoO_3. — 0.230 g Sbst.: 0.2903 g CO_2, 0.0570 g H_2O. — 0.1687 g Sbst.: 22.6 ccm N (14°, 716 mm). — 0.3005 g Sbst.: 0.3206 g AgSCN.

$MoPy_2(SCN)_4$.

	Mo	C	H	N	(SCN)
Ber.	19.75,	34.56,	2.06,	17.28	47.69.
Gef.	20.11, 19.91,	34.29,	2.74,	14.83	47.07.

Direct krystallisirt erhält man das Tetrarhodanid auch, wenn man der amylalkoholischen Lösung des rothen Molybdänrhodanides wenig Pyridin zusetzt; doch scheiden sich leicht schon bei geringem Pyridinüberschuss die gelben Krystalle der folgenden Verbindung mit aus, die man dann mittels Methylalkohol herauswaschen muss.

Hexarhodanid, $Mo(PyHSCN)_2Py_4(SCN)_4$.

Die rothe, durch elektrolytische Reduction gewonnene Molybdänrhodanidlösung wird mit Amylalkohol ausgeschüttelt, die alkoholische Schicht mit Natriumsulfat getrocknet und dazu ein grosser Ueberschuss von Pyridin, etwa die Hälfte des ursprünglichen Volumens

gegeben. Aus der nöthigenfalls filtrirten Lösung scheiden sich nach längerem Stehen in der Kälte rein hellgelbe, glänzende, tafelige Krystalle aus. (Bei Pyridinmangel mischen sich diesen Krystallen die braunen Krystalle des Tetrarhodanides bei.) Wenn weitere Reinigung nöthig, werden die Krystalle in wenig Methylalkohol unter Zugabe von etwas Pyridin gelöst, aus der Lösung scheiden sich beim Verdunsten die gelben Krystalle in ganz reiner Form aus. Waschen mit pyridinhaltigem Alkohol, Trocknen auf Thon in pyridinhaltiger Atmosphäre.

Die Krystalle schmelzen bei 115° zu einer braunen Flüssigkeit; sie sind leicht löslich in Alkohol, Aceton und Mineralsäuren.

0.1969 g Sbst.: 0.0302 g MoO_3. — 0.1923 g Sbst.: 0.0297 g MoO_3. — 0.2143 g Sbst.: 0.3646 g CO_2, 0.0722 g H_2O. — 0.184 g Sbst.: 0.3126 g CO_2. 0.0674 g H_2O. — 0.1748 g Sbst.: 28.6 ccm N (16°, 714 mm). — 0.2210 g Sbst.: 0.3275 g SO_4Ba (Carius).

$MoPy_4(SCN)_4(PyHSCN)_2$.

Ber.	Mo 10.45,	C 46.62,	H 3.49,	N 18.30,	S 20.91.
Gef.	» 10.23, 10.29,	» 46.40, 46.33,	» 3.74, 4.07,	» 17.90,	» 20.35.

Von den sechs durch die Schwefelbestimmung nachgewiesenen Rhodangruppen sind nur vier durch Silbernitrat in wässriger Lösung unmittelbar fällbar.

0.2519 g Sbst.: 0.1292 g AgSCN.

Ber. 4 SCN 25.27. Gef. 4 SCN 22.63.

Molybdän-tetrachinolin-tetrarhodanid, $MoCh_4(SCN)_4$.

Die rothe Molybdänrhodanidlösung wird mit Aether ausgeschüttelt und aus der ätherischen Schicht wie oben ein schweres dunkles Oel mittels Chinolin gefällt, das ebenfalls unter kochendem Alkohol schöne, braunviolette Krystalle liefert. Die Substanz hat grösste Aehnlichkeit mit dem Molybdändipyridintetrarhodanid; auffallend erscheint, dass hier das grössere Chinolinmolekül bei der Complexbildung bevorzugt ist, gegenüber dem einfacheren Pyridinmolekül.

0.3490 g Sbst.: 0.058 g MoO_3. — 0.1521 g Sbst.: 0.0265 g MoO_3. — 0.2971 g Sbst.: 0.3280 g SO_4Ba. — 0.2085 g Sbst.: 0.2396 g SO_4Ba. — 0.2745 g Sbst.: 34.6 ccm N (21°, 719 mm).

$MoCh_4(SCN)_4$.	Ber.	Mo 11.37,	S 15.16,	N 13.27.
	Gef.	» 11.08, 11,62,	» 15.16, 15.77,	» 13.50.

Dekachlorid, $Mo(PyHCl)_6Cl_4$.

Man übergiesst die braunen Krystalle des Pyridintetrarhodanids (oder direct das braune Oel) mit Aceton und leitet trocknes Chlorwasserstoffgas ein. Die Krystalle gehen allmählich in Lösung, und die Farbe der Lösung geht schliesslich von rothbraun in moosgrün

über. Ist die Lösung nun nicht zu verdünnt, so scheiden sich im Augenblicke des Farbumschlages grünlich-gelbe, prismatische Krystalle aus, deren Menge man durch Zugabe von Aether und Kühlung noch vermehren kann. Man saugt bei möglichstem Ausschluss von Feuchtigkeit ab, wäscht mit Aether nach und trocknet im Vacuum über Schwefelsäure.

Die Krystalle zerfliessen an der feuchten Luft, sie sind in Wasser spielend mit brauner Farbe löslich.

0.3307 g Sbst.: 0.0496 g MoO_3. — 0.1451 g Sbst.: 0.0210 g MoO_3. — 0.1924 g Sbst.: 13.4 ccm N (22°, 723 mm). — 0.1769 g Sbst.: 0.2723 g AgCl (Carius). — 0.2647 g Sbst.: 0.4005 g AgCl (Fällung in H_2O-Lösung).

$Mo(PyHCl)_6Cl_4$. Ber. Mo 10.32, Cl 38.07, N 9.03.
Gef. » 9.99, 9.65, » 38.06, 37.41, » 7.49.

Der Fehler in der Stickstoffzahl ist vielleicht wie oben beim Tetrarhodanid auf die Bildung schwer zersetzlicher Molybdänstickstoffverbindungen zurückzuführen.

Die gelbe Färbung dieses Dekachlorides ist ausserordentlich ähnlich der des gelben Hexarhodanids; diese Aehnlichkeit kann man zum Ausdruck bringen in der Gegenüberstellung

$$Mo[Py_6(HSCN)_2](SCN)_4 \qquad Mo[Py_6(HCl)_6]Cl_4,$$

wonach beide Substanzen sich von derselben Molybdänpyridin-Luteoreihe durch intercomplexe Salzbildung ableiten.

---

586. G. Schroeter und Gustav Herzberg: Ueber die Methionsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingeg. am 2. October 1905; mitgeth. i. d. Sitzung v. Hrn. W. Marckwald.)

Die Darstellung der Methionsäure aus Acetylen (vergl. G. Schroeter, Ann. d. Chem. **303**, 131 [1898]) haben wir neuerdings so ausgearbeitet, dass man mit leichter Mühe und geringen Kosten grosse Mengen dieser Säure darstellen kann.

Die Formelbeziehungen der Methionsäure einerseits zur Malonsäure, andererseits zu den Sulfonalen und ähnlichen Körpern:

$$CH_2<^{CO_2H}_{CO_2H} \qquad CH_2<^{SO_3H}_{SO_3H} \qquad (CH_3)_2C<^{SO_2C_2H_5}_{SO_2C_2H_5}$$

Malonsäure — Methionsäure — Sulfonal

erregten schon früher unser Interesse (vergl. l. c. S. 117). Den directen Anlass zu erneuter Untersuchung der Umsetzungen der Methionsäure gab uns das Studium gewisser Nebenproducte der Einwirkung von

Acetylen auf rauchende Schwefelsäure, welche die Synthese homologer Alkylidendisulfosäuren wünschenswerth machten. Die Resultate, welche wir erzielt haben, scheinen uns von allgemeinem Interesse zu sein, weshalb wir mit deren summarischer Mittheilung nicht länger zögern wollen unter Vorbehalt späterer, ausführlicherer Darlegungen.

Von der Malonsäure ist die freie Methionsäure durch ihre grosse Beständigkeit gegen Hitze und die Einwirkung von Säuren sowohl als Alkalien unterschieden.

Die früher vergeblich gesuchten Ester der Methionsäure, $CH_2(SO_2.OR)_2$ haben wir jetzt ganz glatt aus Silbermethionat mit den Jodalkylen darstellen können. Sie sind sehr leicht verseifbar schon durch Wasser, sowie auch durch Natriumalkoholat in absolutalkoholischer Lösung. Kaliummetall aber substituirt in einer Aether- oder Benzol-Lösung der Ester ein Wasserstoffatom der CH_2-Gruppe, wenngleich träge, und die Metallverbindungen setzen sich mit Jodalkylen zu Alkylmethionsäuren um, die man auf diesem Wege jedoch nur in ungenügender Ausbeute erhält.

Das Chlorid der Methionsäure, $CH_2(SO_2Cl)_2$, welches Kohler[1]) aus methionsauren Salzen und Phosphorchlorid nicht erhalten konnte, vermochten wir durch Umsetzung der freien Methionsäure mit Phosphorpentachlorid glatt darzustellen. Die Umsetzungen dieses sehr reactionsfähigen Methionsäurechlorides sind z. Th. abnormer Natur, ähnlich denen der Alkylidendisulfosäurechloride[2]); sehr glatt reagirt es aber mit primären und secundären Anilinen unter Bildung der höchst beständigen Methionsäure-anilide. Die secundären Anilide

$$CH_2\left(SO_2 . N{<}^{R}_{C_6H_5}\right)_2$$

eignen sich nun sehr gut zur Darstellung der homologen Methionsäuren, z. B. lösen sich Natrium und Kalium in der Benzollösung von Methionsäureäthylanilid unter lebhafter Wasserstoffentwickelung auf, und diese Lösungen reagiren mit den Halogenalkylen unter Bildung von Alkylmethionsäureäthylaniliden. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170—200° werden die Anilide glatt in die freien Alkylmethionsäuren und Aniline gespalten.

Voraussichtlich wird man auf diesem Wege die verschiedenartigsten Radicale in die CH_2-Gruppe der Methionsäure einfügen können;

[1]) Americ. chem. Journ. 19, 728 [1897].

[2]) Vergl. Kohler, Americ. chem. Journ. 19, 730; Autenrieth und Rudolph, diese Berichte 34, 3467 [1901]; Autenrieth und Koburger, diese Berichte 36, 3626 [1903].

andererseits scheint nach vorläufigen Versuchen auch die Einführung des Radicals $CH_2<\begin{smallmatrix}SO_2.\\SO_2.\end{smallmatrix}$ in Moleküle mit reactiver CH_2-Gruppe, durch Umsetzung des Methionsäurechlorides mit Natriumacetessigester, Natriummalonsäureester und ähnlichen Körpern zu gelingen, sodass sich hier die Aussicht auf die Begründung einer Chemie der Methionsäure bietet, welche bei der leichten Darstellbarkeit des Ausgangsmateriales derjenigen der Malonsäure an Umfang gleichkommen kann.

Methionsäuremethylester, $CH_2<\begin{smallmatrix}SO_2.OCH_3\\SO_2.OCH_3\end{smallmatrix}$, entsteht aus Silbermethionat und Jodmethyl in Aether oder besser Chloroform oder Benzol. Ausbeute fast quantitativ; bildet lange, weisse Nadeln, Schmp. 47°; ist unter vermindertem Druck mit geringer Zersetzung destillirbar; wird z. Th. durch Digeriren mit kaltem Wasser (Estersäure?), z. Th. erst beim Kochen mit Wasser verseift.

0.3084g Sbst.: 0.7033 g SO_4Ba.

$C_3H_8S_2O_6$. Ber. S 31.13. Gef. S 31.32.

Methionsäureäthylester ist ein nicht erstarrendes Oel, auch die Ester der höheren Alkohole scheinen z. Th. schwer zu krystallisiren.

Durch Einwirkung von Kalium und Jodmethyl bezw. Jodäthyl auf die Aether-Benzol-Lösung des Methionsäure-Methyl- oder -Aethyl-Esters wurden nach Verseifung und Abtrennung unveränderter Methionsäure die Baryumsalze der Methyl-methionsäure, $CH_3.CH(SO_3)_2Ba$ (I), und der Aethyl-methionsäure, $C_2H_5.CH(SO_3)_2Ba$ (II) erhalten. Zur Analyse wurden die Salze, welche Krystallwasser enthalten, bei ca. 150° getrocknet.

I. 0.1980 g Sbst.: 0.1415 g SO_4Ba — II. 0.2366 g Sbst.: 0.1622 g SO_4Ba.

I. $C_2H_4S_2O_6Ba$. Ber. Ba 42.15. Gef. Ba 42.02.
II. $C_3H_6S_2O_6Ba$. » » 40.41. » » 40.31.

Methionsäurechlorid, $CH_2<\begin{smallmatrix}SO_2Cl\\SO_2Cl\end{smallmatrix}$: 100 g Methionsäure (bei 160° im Vacuum getrocknet) und 240 g Phosphorpentachlorid gaben 100 g reines Methionsäurechlorid nach der Gleichung:

$$CH_2(SO_3H)_2 + 2PCl_5 = CH_2(SO_2Cl)_2 + 2POCl_3 + 2HCl.$$

Das Chlorid ist ein erst bei niederer Temperatur krystallinisch erstarrendes, farbloses, stark lichtbrechendes Oel vom spec. Gew. 1.821 (22°), welches unter 10 mm Druck bei 135° siedet; zuweilen wandelt es sich in eine bei ca. 60° schmelzende Modification um, die beim Destilliren wieder das niedrig schmelzende Oel giebt.

0.6860 g Sbst.: 0.1368 g CO_2, 0.0525 g H_2O. — 0.1268 g Sbst.: 0.1696 g AgCl. — 0.3705 g Sbst.: 0.8243 g SO_4Ba.

$CH_2S_2O_4Cl_2$. Ber. C 5.63, H 0.94, Cl 33.33, S 30.05.
Gef. » 5.43, » 0.85, » 33.10, » 30.55.

Mit warmem Wasser zersetzt sich das Chlorid schnell in Salzsäure und Methionsäure: 0.7185 g Chlorid gaben 0.85 g Baryummethionat. Mit Alkoholen reagirt es heftig, es entstehen aber keine neutralen Ester; als einziges Product konnten wir nur wieder Methionsäure fassen. Mit Ammoniak und den einfacheren Aminen der Fettreihe reagirt das Chlorid ebenfalls energisch, doch scheint auch hier der Verlauf der Reaction complicirt zu sein. Mit Glykocollester entsteht der wohlkrystallisirte Methionyl-glykocollsäureester, $CH_2(SO_2.NH.CH_2.CO_2C_2H_5)_2$, Schmp. 113.5°. Sehr glatt reagiren die Aniline.

Methionsäure-anilid, $CH_2<\begin{matrix}SO_2.NH.C_6H_5\\SO_2.NH.C_6H_5\end{matrix}$: Eine Lösung des Chlorids in Chloroform oder Benzol setzt sich mit Anilin quantitativ nach der Gleichung $CH_2(SO_2Cl)_2 + 4C_6H_5.NH_2 = CH_2(SO_2.NH.C_6H_5)_2 + 2C_6H_5.NH_2, HCl$ um; das Anilid fällt grösstentheils mit dem Anilinchlorhydrat aus und lässt sich von Letzterem durch Digeriren mit kaltem Wasser leicht abtrennen; löst sich in Wasser sehr schwer, in heissem Alkohol leicht: glänzende, weisse Kryställchen, Schmp. 192—193°.

0.7708 g Sbst.: 1.3492 g CO_2, 0.2851 g H_2O. — 0.3215 g Sbst.: 0.4637 g SO_4Ba. — 0.2720 g Sbst.: 20.6 ccm N (20°, 770 mm).

$C_{13}H_{14}N_2S_2O_4$. Ber. C 47.85, H 4.30, S 19.63, N 8.59.
Gef. » 47.73, » 4.13, » 19.81, » 8.80.

Das Anilid reagirt sauer; es löst sich leicht in Natronlauge und Ammoniak und giebt ein wohlkrystallisirendes Natriumsalz, dessen Lösungen durch Baryum-, Blei-, Silber- und Quecksilber Salze gefällt werden: $Ba[N(C_6H_5).SO_2]_2CH_2 + 3H_2O$ etc. Das Anilid wird auch bei langem Kochen mit Natronlauge nicht zerlegt; erst beim Erhitzen mit ca. 15-procentiger Salzsäure auf 170—200° wird es quantitativ gespalten in Anilinchlorhydrat und Methionsäure: 2 g Anilid gaben 2.15 g Baryummethionat. Digerirt man die alkalische Lösung des Anilids mit Dimethylsulfat, so wird quantitativ das alkaliunlösliche Methionsäure-dimethylanilid, $CH_2<\begin{matrix}SO_2.N(CH_3).C_6H_5\\SO_2.N(CH_3).C_6H_5\end{matrix}$, ausgefällt, welches aus Alkohol in schönen Nadeln oder Prismen vom Schmp. 141.5—142.5° krystallisirt. Natriumdraht wirkt auf die Benzollösung des Methylanilids unter Wasserstoffentwickelung ein, und es scheidet sich das Natriumsalz, $NaCH[SO_2.N(CH_3).C_6H_5]_2$, als weisses Pulver ab, das durch Wasser hydrolysirt wird.

Methionsäure-diäthylanilid, $CH_2<\begin{matrix}SO_2.N(C_2H_5).C_6H_5\\SO_2.N(C_2H_5).C_6H_5\end{matrix}$, ist 1. aus wässrig-alkalischer Lösung des Methionsäureanilids durch Digeriren mit Diäthylsulfat, 2. aus alkoholisch-alkalischer Lösung des Anilids durch Erhitzen mit Bromäthyl auf 100—120° (bei ungenügender Einwirkung

erhält man ein monoäthylirtes Product, Schmp. 165°), 3. aus Methionsäurechlorid mit Aethylanilin dargestellt worden. Es schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 112—114°. Atomare Mengen Natrium oder Kalium lösen sich in der Benzollösung des Diäthylanilids unter Wasserstoffentwickelung auf, sodass also die Salze Na. und $K.CH[SO_2.N(C_2H_5).C_6H_5]_2$ in Benzol löslich sind.

Aethyl-methionsäure-diäthylanilid,

$$C_2H_5.CH<\begin{matrix}SO_2.N(C_2H_5).C_6H_5\\SO_2.N(C_2H_5).C_6H_5\end{matrix},$$

entsteht in guter Ausbeute beim Digeriren der eben beschriebenen Salzlösungen mit Jodäthyl oder Erhitzen derselben mit Bromäthyl im Druckrohr. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es derbe, durchsichtige Prismen; der Schmelzpunkt liegt gewöhnlich bei 130°, wurde aber bei einer anscheinend sehr reinen Probe bei 135° gefunden.

0.2511 g Sbst.: 0.5110 g CO_2, 0.1515 g H_2O. — 0.2885 g Sbst.: 0.3352 g SO_4Ba.

$C_{19}H_{26}S_2O_4N_2$. Ber. C 55.61, H 6.34, S 15.61.
Gef. » 55.50, » 6.70, » 15.95.

Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180—200° wird das Product bis auf einen kleinen Rest gespalten nach der Gleichung:

$$C_2H_5.CH[SO_2.N(C_2H_5).C_6H_5]_2 + 2H_2O + 2HCl$$
$$= C_2H_5.CH(SO_3H)_2 + 2C_6H_5.NH(C_2H_5).HCl.$$

Durch Fällen der eingeengten, sauren Lösung mit wässrig-alkoholischer Baryumchloridlösung erhält man das Baryumsalz, $C_2H_5.CH(SO_3)_2Ba + 3H_2O$, in glänzenden Schüppchen.

Aus Methionylchlorid mit Phenetidin haben wir die Parallelkörper dargestellt: Methionyl-phenetidid, $CH_2(SO_2.NH.C_6H_4.OC_2H_5)_2$, Schmp. 221°, Methionyl-diäthylphenetidid, $CH_2[SO_2.N(C_2H_5).C_6H_4.OC_2H_5]_2$, Schmp. 141—142°, Aethyl-methionyl-diäthylphenetidid, $C_2H_5.CH[SO_2.N(C_2H_5).C_6H_4.OC_2H_5]_2$, Schmp. 93.5—94.5°.

Neben die erste Aethylgruppe eine zweite einzuführen, gelang uns nicht; Natrium und Kalium wirken zwar auf die Lösungen der secundären Anilide der Aethylmethionsäure ein, aber beim Erhitzen der Salze mit Brom- oder Jod-Aethyl tritt entweder garkeine Einwirkung ein, oder das Metall wird durch Wasserstoff rückwärts substituirt. Es wird nun zu versuchen sein, ob eine Methylgruppe neben der Aethyl- oder zwei Methyl-Gruppen neben einander als Substituenten der Methylengruppe in den Methionsäurederivaten Platz finden.

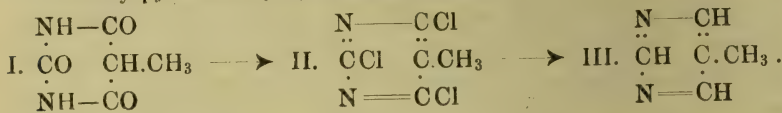
Hierüber, wie über andere, bereits in Angriff genommene Versuche in der Methionsäurereihe hoffen wir demnächst berichten zu können.

587. Otto Gerngross: Ueber 5-Methyl-pyrimidin.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 2. October 1905.)

Wie Hr. Prof. Gabriel letzthin[1]) angekündigt hat, habe ich die Darstellung des letzten, noch unbekannten Methylpyrimidins unternommen und bin dabei im Anschluss an die Arbeiten S. Gabriel's ausgegangen von der *C*-Methylbarbitursäure (I), welche durch Chlorphosphor in 5.2.4.6-Methyltrichlorpyrimidin (II) übergeführt und dann zu 5-Methylpyrimidin (III) reducirt wurde.



Im Nachstehenden gebe ich die Einzelheiten dieser Umsetzungen und beschreibe im Anschlusse daran die Darstellung einiger verwandten Verbindungen.

Darstellung der C-Methyl-barbitursäure.

Nach der älteren Vorschrift von Franchimont und Klobbie[2]) wird die genannte Säure aus Isobernsteinsäure, Harnstoff und Phosphoroxychlorid nur in einer Ausbeute von ca. 26 pCt. gewonnen. Ich änderte daher die Versuchsbedingungen, und zwar wie folgt, ab:

50 g Isobernsteinsäureäthylester werden mit einer Lösung von 6.6 g Natrium in ca. 160 ccm absolutem Alkohol vermischt. Nach Zusatz von 17.5 g Harnstoff in 85 ccm heissem, absolutem Alkohol scheidet sich alsdann ein krystallinischer Niederschlag aus. Nun wird das Gemisch 7 Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann mittels Wasserdampf der Alkohol und unveränderter Ester vertrieben, wobei die ausgeschiedenen Massen grossentheils in Lösung gehen. Aus ihr scheiden sich beim Erkalten grosse, farblose glänzende Plättchen ab, die sich an der Luft röthen und das Natriumsalz der *C*-Monomethylbarbitursäure darstellen:

0.1530 g Sbst. (bei 100^0 getrocknet): 0.0538 g NaCl.

$C_5H_5O_3N_2Na$. Ber. Na 14.02. Gef. Na 13.86.

Ausbeute 46 pCt. der Theorie. Die Lösung ist neutral und liefert ein Kupfersalz in olivgrünen Nädelchen und ein hellgelbes, sehr lichtempfindliches Silbersalz.

Fügt man zu einer Lösung des Natriumsalzes in wenig heissem Wasser concentrirte Salzsäure im Ueberschuss hinzu, oder kocht man das trockne Salz mit der Säure, so fallen beim Erkalten vierseitige Prismen mit kurzen, aufgesetzten Pyramiden aus, welche aus einer

[1]) Diese Berichte 37, 3639 [1904]. [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 7, 22.

Verbindung der Säure mit Kochsalz: $C_5H_6N_2O_3.NaCl + 3H_2O$ bestehen:

1.2759 g Sbst. verloren durch Trocknen bei 100° 0.2640 g.

0.2929 g Sbst.: 0.1040 g Na_2SO_4. — 0.2727 g Sbst.: 0.1952 g AgCl.

$C_5H_6N_2O_3.NaCl + 3H_2O$. Ber. H_2O 21.21. Gef. H_2O 20.69.

$C_5H_6N_2O_3.NaCl$. Ber. Na 11.49, Cl 17.68.

Gef. » 11.52, » 17.71.

Vor dem Trocknen sind die wasserhaltigen Prismen in wenig kaltem Wasser gut löslich. In der Lösung erscheinen jedoch alsbald kleine, farblose, kreisrunde Scheibchen, gleich Oeltröpfchen, die nach einiger Zeit in stachlige Krystallkugeln von *C*-Methylbarbitursäure (Schmp. 196°) übergehen. Durch Wasser hat sich die Doppelverbindung also in ihre Componenten zerlegt.

Durch das Trocknen bei 100° büsst die Doppelverbindung die Fähigkeit, sich vorübergehend zu lösen, ein, und beim Anreiben der verwitterten Krystalle mit Wasser scheidet sich ohne vorhergehende Lösung das Ureïd ab.

E. Fischer und Dilthey[1]) haben ebenfalls eine Doppelverbindung des genannten Natriumsalzes, nämlich $C_5H_5N_2O_3Na.C_5H_6N_2O_3$, erhalten, welche jedoch unzersetzt aus Wasser umkrystallisirbar ist und aus dem Natriumsalz durch eine unzureichende Menge Salzsäure hervorgeht.

5-Methyl-2.4.6-trichlor-pyrimidin.

Da die Bereitung der freien Barbitursäure aus ihrem Natriumsalze mit Verlusten verknüpft ist, wurde Letzteres direct chlorirt:

20 g rohe Natriummethylbarbitursäure werden mit 60 ccm Phosphoroxychlorid 2—3 Stunden lang im Rohr auf 130° erhitzt. Alsdann ist ein sehr zähflüssiger, gelbgrün opalisirender Syrup entstanden, der durch Erwärmen dünnflüssiger wird. Er wird der Vacuumdestillation unterworfen, und zwar unter Benutzung eines grossen Kolbens, da die zähe Flüssigkeit ziemlich heftig stösst. Wenn das Oelbad die Temperatur von 200° zeigt, ist alles Methyl-trichlor-pyrimidin übergegangen.

Jetzt kann durch fractionirte Destillation unter gewöhnlichem Druck das Phosphoroxychlorid von dem Pyrimidinkörper entfernt werden, der bei ca. 239—240° farblos übergeht und zu harten Platten erstarrt.

0.1937 g Sbst.: 0.4241 g AgCl.

$C_5H_3N_2Cl_3$. Ber. Cl 53.92. Gef. Cl 54.13.

Es schmilzt bei 67.5—68° und siedet bei 245.5° (Faden ganz im Dampf) und 748 mm Luftdruck. In warmem Wasser ist es etwas

[1]) Ann. d. Chem. 335, 355.

löslich und krystallisirt daraus in dünnen, irisirenden, rhombischen Plättchen. In Phosphoroxychlorid und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst es sich leicht. Kalte Kalilauge und Säuren verändern es nicht. Mit Wasserdämpfen verflüchtet es sich und reizt dabei heftig die Schleimhäute. Die Ausbeute beträgt 86.5 pCt. der Theorie.

5-Methyl-pyrimidin.

Zur Reduction wurde die in ähnlichen Fällen bewährte Methode des Kochens mit Zinkstaub und Wasser verwendet. Dabei stellte es sich heraus, dass stets nur ein Theil des Trichlorkörpers zu 5-Methylpyrimidin reducirt wird, während ein ungefähr gleicher Antheil nur 2 Atome Chlor abgiebt und ein 5-Methyl-monochlor-pyrimidin vom Schmp. 92.5° liefert, das nachweislich als 5-Methyl-2-chlor-pyrimidin aufzufassen ist.

Zur Trennung dieser beiden, in Wasser löslichen Körper diente Pikrinsäure, welche nur mit der chlorfreien Base ein in Alkohol schwer lösliches Pikrat bildet.

Ich benutzte folgendes Verfahren: 10 g Methyl-trichlor-pyrimidin werden mit 1 Liter Wasser und 50 g Zinkstaub in einem 2 Liter-Rundkolben 3 Stunden lang unter Rückflusskühlung erhitzt, alsdann der Kühler umgelegt und die Flüssigkeit abdestillirt, bis eine Probe des Destillats nur mehr geringen Niederschlag mit Sublimatlösung zeigt. Die Gesammtmenge des Destillats wird nun mit Sublimat versetzt und über Nacht stehen gelassen.

Der krystallinische Niederschlag (22 g) wird noch feucht mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von ca. 20 g krystallisirtem Natriumsulfid aus einer kleinen Kupferblase unter starker Kühlung destillirt. Im Kühlrohr erscheinen sogleich weisse, verwebte Krystallnadeln, die durch kurzes Aussetzen der Kühlung in die Vorlage gespült werden. Nach sehr kurzer Zeit treten keine Krystalle weiter auf; man unterbricht dann die Destillation und filtrirt die Krystalle (A) vom wässrigen Destillat (B) ab. A ist 5-Methyl-2-chlorpyrimidin vom Schmp. 92.5°, das weiter unten besprochen werden soll.

Auf Zusatz von wenig festem Aetzkali zur Flüssigkeit (B) scheidet sich anfangs noch eine beträchtliche Menge von Krystallen (A) ab. Bei weiterem Zusatz von Kali steigen Oeltropfen auf, mit denen die Krystalle ein öliges Conglomerat bilden, das erstarrt, aus der Mutterlauge herausgenommen werden kann und ein niedrig schmelzendes Gemisch von A mit 5-Methylpyrimidin darstellt.

Bei Verarbeitung von 60 g Sublimatdoppelsalz hatten sich nach obigem Verfahren 1.6 g 5-Methyl-2-chlorpyrimidin, d. i. 16.9 pCt., aus dem wässrigen Destillat abgeschieden, die abfiltrirt wurden. Dem Filtrat setzte man überschüssige alkoholische Pikrinsäure zu und liess einige Stunden stehen. Es fielen sternförmige, in Wasser ziemlich leicht lösliche Krystalle vom Schmp. 141° aus, welche die Formel $C_5H_6N_2.C_6H_3O_7N_3$ besassen:

0.1250 g Sbst.: 23 ccm N (17.5°, 755 mm).

$C_5H_6N_2.C_6H_3O_7N_3$. Ber. N 21.60. Gef. N 21.10.

Ausbeute: 8.6 g = 28.72 pCt. Um die Base zu isoliren, destillirt man das Pikrat mit etwa 1800 ccm Wasser, wobei es zerfällt und das 5-Methyl-pyrimidin übergeht. Aus dem Destillat fällt man dieses mit Sublimat und destillirt den Niederschlag mit concentrirter Natriumsulfidlösung unter starker Kühlung direct in einen kleinen, cylindrischen, in Eis gepackten Scheidetrichter, wo man das 5-Methylpyrimidin mit Aetzkali abscheidet. Es bildet ein leicht erstarrendes Oel, das durch Destillation gereinigt wird (1.4 g).

Aus dem alkoholischen Filtrat der Pikrinsäurefällung kann man nach Entfernung des Alkohols im Vacuum (unter Wasserzusatz), durch Destillation des Rückstandes mit Wasserdampf, Sublimatfällung etc. noch beträchtlichere Mengen von Methyl-chlorpyrimidin (A) erhalten, die im Verein mit den unmittelbar gewonnenen Krystallen ca. 14 pCt. Ausbeute repräsentiren.

0.1413 g Sbst.: 0.3291 g CO_2, 0.0839 g H_2O.

$C_5H_6N_2$. Ber. C 63.76, H 6.48.

Gef. » 63.52, » 6.65.

Das 5-Methyl-pyrimidin bildet glänzende, flache Nadeln und längliche Platten; es schmilzt bei 30.5° zu einer stark lichtbrechenden, leicht beweglichen Flüssigkeit, die bei 151.5° und einem Luftdruck von 735 mm (Faden ganz in Dampf) siedet.

(Die Angaben von J. Schlenker[1]): Schmp. etwa 15° und Sdp. 145° beziehen sich auf ein unreines Product.)

5-Methyl-pyrimidin mischt sich mit Wasser, dem es keine Reaction auf Lakmus ertheilt, verflüchtigt sich langsam an der Luft und riecht angenehm nach Fenchel. Mit Salzsäure eingedampft, liefert es stenglige und blättrige, im Wasser leicht lösliche Krystalle. Das in biegsamen, seideglänzenden Nadeln krystallisirende Sublimatdoppelsalz schmilzt bei 246° zu einer klaren, hellbraunen Flüssigkeit; das bei 141° schmelzende Pikrat ist oben beschrieben worden. Die wässrige Lösung des 5-Methyl-pyrimidins, sowie das salzsaure Salz liefern ein schwer lösliches Goldsalz, $C_5H_6N_2AuCl_3$, das bei 209° zu einer rothen, klaren Flüssigkeit schmilzt.

0.1060 g Sbst.: 0.0524 g Au.

$C_5H_6N_2AuCl_3$. Ber. Au 49.59. Gef. Au 49.44.

Mit Jodwismuthkalium entsteht eine blutrothe Fällung von kurzen Stäbchen, die sich in Salzsäure lösen, mit Bromwasser eine im überschüssigen Reagens verschwindende gelbe Fällung, mit Silbernitrat farblose Krystalle und mit Platinchlorid nach sehr langem Stehen grosse, vierseitige Prismen.

5-Methyl-2-chlor-pyrimidin.

Dieser Körper ist, wie aus dem Vorangehenden ersichtlich, leichter zu isoliren als das 5-Methyl-pyrimidin. Er schiesst aus Wasser in grossen, weichen, farblosen Stäbchen und Nadeln vom Schmp. 92.5°

[1]) Diese Berichte 34, 2817 [1901].

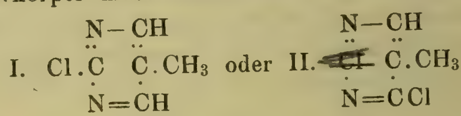
an, ist unzersetzt destillirbar, bei Zimmertemperatur nicht flüchtig, geruchlos, auf dem Wasserbade sublimirbar, und besitzt stark kühlenden, süsslichen, phenolartigen Geschmack.

In Alkohol, Aether, Benzol und den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist er leicht löslich, kann aber aus Petroläther und Ligroïn umkrystallisirt werden. Mit Salzsäure bildet er in Wasser leicht lösliche, blattartige Krystalle. Weder mit Gold- oder Platin-Chlorid, Silbernitrat, Bromwasser, noch mit Jodwismuthkalium kann eine Fällung erzielt werden. Das Sublimatdoppelsalz schmilzt unter Schwärzung bei 219°.

0.1518 g Sbst.: 0.1728 g AgCl.

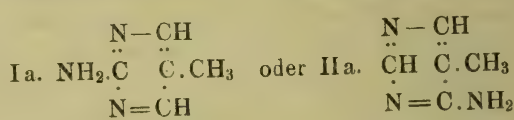
$C_5H_5N_2Cl$. Ber. Cl 28.14. Gef. Cl 28.15.

Dem Chlorkörper muss nach seiner Entstehung die Constitution



zukommen.

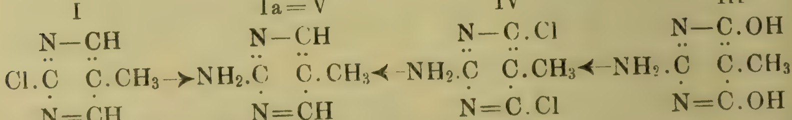
Zur Entscheidung zwischen beiden Formeln wurde zunächst Cl gegen NH_2 ausgetauscht, sodass eine Verbindung von der Constitution



resultirte.

Nun war es nicht schwer, das Amin Ia auf andere Weise zu gewinnen: Durch Condensation von Guanidin mit Isobernsteinsäureäthylester entstand nämlich Isobernsteinsäureguanidin III, das chlorirt 5-Methyl-2-amino-4.6-dichlor-pyrimidin IV lieferte. Reducirt ergab dieser Körper das 5-Methyl-2-amido-pyrimidin V, dessen Constitution aus seinen genetischen Beziehungen gegeben war. V zeigte sich nun mit der Aminobase aus dem Methyl-monochlor-pyrimidin (Schmp. 92.5°) identisch, dem also Formel I zukommen muss.

I — Ia = V — IV — III



Schmp. 92.5°. — Schmp. 193.5°. — Schmp. 249°. — Isosuccinguanidin.

5-Methyl-2-amino-pyrimidin, Schmp. 193.5°.

1.5 g 5-Methyl-2-chlor-pyrimidin setzen sich mit 15 ccm 3.7-fach normalem alkoholischem Ammoniak nach dreistündigem Erhitzen

auf 200° um. Die Flüssigkeit ist alsdann mit langen, glänzenden Krystallplatten erfüllt. Der Rohrinhalt wird auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in vierseitigen Prismen (0.7 g) erhalten, die unter dem Mikroskop gerippte Flächen zeigen.

0.1219 g Sbst.: 0.2460 g CO_2, 0.0695 g H_2O. — 0.1144 g Sbst.: 38 ccm N (18°, 756 mm).

$C_5H_7N_3$. Ber. C 55.00, H 6.51, N 38.50.
Gef. » 55.03, » 6.39, » 38.55.

Der Körper schmilzt bei 193.5° und sublimirt in Plättchen. In Aether ist er fast garnicht, in Benzol und Ligroïn ziemlich schwer löslich, aus Alkohol schiesst er in Platten an. Das salzsaure und salpetersaure Salz sind schilfförmig, in Wasser leicht löslich. Das Platinsalz, $2(C_5H_7N_3).H_2PtCl_6$, fällt aus der salzsauren Lösung in lanzettförmigen Plättchen aus, die sich bei 255° unter Aufschäumen zersetzen.

0.1816 g Sbst.: 0.0557 g Pt.

$2(C_5H_7N_3).H_2PtCl_6$. Ber. Pt 31.02. Gef. Pt 30.67.

Goldchlorid fällt einen körnigen Niederschlag, Sublimat erzeugt nadlige Krystalldrusen; die salpetersaure Lösung liefert mit Silbernitrat einander durchwachsende Nadeln. Jodwismuthkalium erzeugt eine rothe, Bromwasser eine wieder verschwindende gelbe Fällung. Die wässrige Lösung ist neutral gegen Lakmus.

Isosuccin-guanidin.

Zu 50 g Isobernsteinsäureäthylester, vermischt mit einer Lösung von 8.5 g Natrium in der 25-fachen Menge absoluten Alkohols, werden 40 g Guanidinrhodanat in concentrirter, absolut-alkoholischer Lösung zugesetzt. Das Gemenge erwärmt sich, und es fällt ein schneeweisser, pulvriger Niederschlag aus, der nach einstündigem Kochen des Gemisches unter Rückflusskühlung abgesaugt wird. Mit warmem Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet, ist er Isosuccin-guanidin-natrium, $C_5H_6O_2N_3Na$.

0.1790 g Sbst.: 0.0772 g Na_2SO_4.

$C_5H_6O_2N_3Na$. Ber. Na 14.24. Gef. Na 13.99.

Die Ausbeuten schwankten zwischen 55—60 pCt. der Theorie.

Zur Abscheidung des Isosuccinguanidins wird das Salz mit Wasser versetzt, wobei — in Folge hydrolytischer Spaltung — keine vollständige Lösung eintritt, und die berechnete Menge Salzsäure unter Umrühren zugefügt. Der Niederschlag, aus Nädelchen und Sternchen bestehend, wird zur Reinigung für die Analyse aus der 500-fachen Menge kochenden Wassers umkrystallisirt und bei 150° getrocknet.

0.1747 g Sbst.: 0.2680 g CO_2, 0.0786 g H_2O. — 0.1270 g Sbst.: 0.1947 g CO_2, 0.0585 g H_2O. — 0.0896 g Sbst.: 23.5 ccm N (21°, 755 mm).

$C_5H_7O_2N_3$. Ber. C 42.52, H 5.03, N 29.77.
Gef. » 41.84, 41.82, » 5.03, 5.15, » 29.80.

Der Körper krystallisirt aus heissem Wasser in dünnen, rhombischen, perlmutterglänzenden Platten. Die Lösung reagirt neutral. Er schmilzt noch nicht bei 300° und zersetzt sich höher erhitzt unter Sublimation und Zurücklassung einer sehr schwer verbrennlichen Kohle. Durch Alkalien und concentrirte Salzsäure wird er gelöst. Die Lösung des Natriumsalzes in Wasser reagirt stark basisch und scheidet bei der Verdünnung seidenglänzende Krystallschüppchen von Isosuccinguanidin aus. Das Isosuccinguanidin ist also im Gegensatz zum Isosuccinureïd eine sehr schwache Säure.

5-Methyl-2-amino-4.6-dichlor-pyrimidin, Schmp. 249°.

Um diesen Körper rein und reichlich zu gewinnen, ist es nothwendig, das als Ausgangsmaterial dienende Isosuccinguanidin vorerst durch Umkrystallisiren aus viel kochendem Wasser zu reinigen; dabei lieferten 10 g rohes Guanid aus 5 L Wasser nur 2.5 g krystallinisches, reines Product. Dieses wird mit 10 ccm Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler erhitzt, bis nach wenigen Minuten eine klare, blauviolette, im durchscheinenden Licht roth fluorescirende Lösung entstanden ist. Auf zerhacktes Eis langsam unter Umrühren gegossen, liefert sie eine hellgelbe körnige Masse, die nach dem Auswaschen mit etwas kaltem Wasser, Verweilen auf Thon und Trocknen im Trockenschrank bei ca. 238° schmilzt. Durch Sublimation im Vacuum werden daraus 1 g schön ausgebildete, vierseitige Prismen und Hexaëder erhalten, die bei 249° schmelzen.

0.1499 g Sbst.: 0.1851 g CO_2, 0.0379 g H_2O. — 0.1101 g Sbst.: 22.8 ccm N (22.5°, 763 mm). — 0.1397 g Sbst.: 0.2245 g AgCl.

$C_5H_5N_3Cl_2$. Ber. C 33.73, H 2.81, N 23.61, Cl 39.85.
Gef. » 33.68, » 2.83, » 23.62, » 39.74.

Der reine Körper schmilzt bei 249° und sublimirt auch ohne Vacuum unzersetzt in vierseitigen, kurzen Prismen und Hexaëdern.

Aus heissem Wasser krystallisirt er in langen, dünnen Nadeln. Fast garnicht in Aether löslich, schiesst er aus Alkohol, Benzol, Aceton, Essigester, Nitrobenzol, Benzoësäureäthylester in derben, kurzen Prismen an. Aus seiner Lösung in concentrirter Salpetersäure, sowie in concentrirter Salzsäure wird er durch Wasser wieder abgeschieden.

Das salzsaure Salz ist in dicken Nadeln durch Eindampfen der Lösung erhältlich, zersetzt sich erst oberhalb von 300° und giebt mit Platinchlorid schöne, sechsseitige Plättchen, aus denen sich beim Waschen mit absolutem Alkohol die Base abspaltet. Auch Goldchlorid und

Kupfersulfat in concentrirter, salzsaurer Lösung geben flache Krystallnadeln.

Zur Reduction wurde 1 g Chlorbase mit 5 g Zinkstaub und einem halben Liter Wasser 3 Stunden lang unter Rückflusskühlung erhitzt, die heiss filtrirte Lösung auf dem Wasserbade eingedampft und der glasige Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen. Bei Zusatz von Kalilauge entstand ein körniger Niederschlag, der auf Glaswolle abgesaugt und bei 100° getrocknet, durch Sublimation glänzende Platten vom Schmp. 193.5° lieferte und sich identisch erwies mit dem Aminokörper, der aus dem oben beschriebenen Methyl-monochlor-pyrimidin und Ammoniak entstanden war.

A. Ammoniak und 5-Methyl-2.4.6-trichlor-pyrimidin bei Zimmertemperatur.

1 g fein zerriebenes Methyl-trichlor-pyrimidin wird in ca. 50 ccm absolutem Alkohol und 40 ccm fünffach normalem, alkoholischem Ammoniak gelöst. Nach 12 Stunden findet man neben Salmiak grosse, sehr schön ausgebildete, glänzende Krystalle vor. Ersterer wird mit lauwarmem Wasser entfernt. Der Rückstand schmilzt nun zwischen 180—190° zu einer klaren Flüssigkeit.

Erst nach sehr häufigem Umkrystallisiren mit Essigester wird ein scharf bei 201° schmelzendes Präparat erhalten.

Dasselbe Resultat erreicht man viel schneller und mit geringem Verlust, wenn man das gepulverte Rohproduct mit der fünffachen Menge 25-procentiger Salzsäure kurze Zeit unter Umrühren kocht und erkalten lässt. Nach dem Filtriren verdrängt man die Säure aus dem Rückstand durch Digeriren mit Alkohol und hat nun als ein bei 200—201° schmelzendes Präparat

5-Methyl-2.4-dichlor-6-amino-pyrimidin.

0.1288 g Sbst.: 0.2966 g AgCl.

$C_5H_5N_3Cl_2$. Ber. Cl 39.85. Gef. Cl 40.24.

Dass die Amidogruppe in 6 = 4- und nicht in 2-Stellung eingetreten ist, folgt daraus, dass es mit dem oben beschriebenen, durch Chlorirung des Isosuccinguanidins erhaltenen 5-Methyl-2-amino-4.6-dichlor-pyrimidin nicht identisch ist; Letzteres schmilzt vielmehr um 48° höher und ist übrigens als Nebenproduct der 4-Aminobase nicht nachzuweisen gewesen, was an die Beobachtung Byk's[1]) erinnert, der bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf 4-Methyl-5-äthyl-2.6-dichlor-pyrimidin bei 100° nur das 4-Methyl-5-äthyl-2-amino-6-chlor-pyrimidin erhalten hat.

Die Ausbeute an gereinigter Aminochlorbase aus dem Trichlorkörper beträgt 46 pCt. der Theorie. Zu den späteren Umsetzungen

[1]) Diese Berichte 36, 1920 [1903].

genügt völlig das in 61-procentiger Ausbeute zu Gebote stehende Rohmaterial.

Der bei 201° schmelzende Körper ist unzersetzt sublimirbar. In Wasser löst er sich wenig, ohne ihm Reaction zu ertheilen, und krystallisirt daraus in langen, dünnen Nadeln. Aus Alkohol, Essigester, Benzol, Aceton, Methylalkohol kommt er wie sein Isomeres in Rhomboëdern, Hexaëdern und Prismen heraus. Aether, Ligroïn, Chloroform und Petroläther lösen fast garnicht.

Aus seiner Lösung in concentrirter Salzsäure wird er durch Wasser ausgefällt. Im Gegensatz zu seinem vorher beschriebenen Isomeren giebt er mit Platin-, Gold- oder Kupfer-Chlorid keine Fällung.

Reduction des 5-Methyl-6-amino-2.4-dichlor-pyrimidins.

Durch Kochen mit Zinkstaub und Wasser wurde selbst nach längerer Zeit (8 Stunden) der obige Dichlorkörper nicht reducirt. Ebenso verhielt sich Büttner's[1]) 6-Amino-2.4-dichlor-pyrimidin.

Hierbei sei bemerkt, dass unter gleichen Bedingungen in Aminomonochlorpyrimidinen das Halogen sowohl aus 4-, als auch aus 2-Stellung eliminirbar ist: Gabriel und Colman[2]) gelang es nämlich, sowohl das 6-Methyl-2-amino-4-chlor-pyrimidin, als das 6-Methyl-4-amino-2-chlor-pyrimidin auf diesem Wege zu reduciren, und Schlenker[3]) hatte bei 4.5-Dimethyl-2-amino-6-chlor-pyrimidin und dem 4.5-Dimethyl-6-amido-2-chlor-pyrimidin den gleichen Erfolg.

Dagegen kann man in der vorliegenden 2.4-Dichlorbase durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure für Chlor in Stellung 2 Wasserstoff einführen, während gleichzeitig das in Stellung 4 befindliche Chlor durch Jod ersetzt wird. (Constitutionsbeweis s. weiter unten.) Der so entstandene Jodkörper liefert dann mit Zinkstaub und Wasser das 5-Methyl-4-amino-pyrimidin.

In 30 ccm rauchende Jodwasserstoffsäure, die mit 3 g gepulvertem Jodphosphonium versetzt worden ist, trägt man portionsweise (in 2 Stdn.) unter Turbiniren bei 60–70° 6 g gepulvertes (rohes) 5-Methyl-6-amino-2.4-chlor-pyrimidin ein. Dabei fällt unter vorübergehender Dunkelfärbung ein gelbbraunes, schweres, krystallinisches Pulver aus. Ist alles eingetragen und die oben stehende Flüssigkeit hell geworden, so fügt man 30 ccm Wasser hinzu und saugt den rosa gewordenen Niederschlag ab.

Die Krystalle stellen farblose, flache Nadeln vor; sie bräunen sich bei 225°, sind bei 227° zu einer braunen Flüssigkeit geschmolzen und als das jodwasserstoffsaure Salz des 5-Methyl-4-amino-6-jod-

[1]) Diese Berichte 36, 2233 [1903]. [2]) Diese Berichte 32, 2923 [1899].
[3]) Diese Berichte 34, 2812 [1901].

pyrimidins zu bezeichnen. In 90 ccm heissem Wasser gelöst und bis zur schwach alkalischen Reaction mit Kalilauge versetzt, liefern sie beim Abkühlen viereckige, dünne, längliche Platten von

5-Methyl-4-amino-6-jod-pyrimidin.

0.1563 g Sbst.: 0.1565 g AgJ.

$C_5H_6N_3J$. Ber. J 54.04. Gef. J 54.10.

Sie schmelzen bei 238° zu einer anfangs hellgelben, später dunkelbraunen Flüssigkeit und sublimiren beim vorsichtigen Erhitzen. In heissem Wasser sind sie nur schwer, in Alkohol, Essigester, Benzol gut, in Aether, Chloroform und Ligroïn nur wenig löslich, leicht in concentrirter Salzsäure und Salpetersäure. Das in Wasser schwer lösliche, salzsaure Salz bildet abgeschrägte Stäbchen und giebt ein Gold- und Platin-Salz in Form einander durchwachsender Platten. Die wässrige Lösung der Base liefert mit Silbernitrat und Sublimat weisse Nadeln.

Zur *Reduction* werden 2 g Jodkörper mit 5 g Zinkstaub und 200 ccm Wasser 2 Stunden lang unter Rückflusskühlung erhitzt.

Aus der siedend heiss filtrirten Lösung fallen schöne, farblose, vierseitige Platten aus, deren Menge beim Eindampfen der Lösung zunimmt. Der neue Körper ist in heissem Wasser schwer löslich, schmilzt zwischen 246° und 247° zu einer braunen Flüssigkeit und ist ein Zinkdoppelsalz. Aus ihm kann durch Digeriren mit Wasser und Kalilauge das

5-Methyl-4-amino-pyrimidin

abgeschieden und durch Sublimation bei gewöhnlichem Luftdruck leicht rein gewonnen werden.

0.1328 g Sbst.: 0.2675 g CO_2, 0.0771 g H_2O. — 0.1089 g Sbst.: 35 ccm N (20°, 762 mm).

$C_5H_7N_3$. Ber. C 55.00, H 6.51, N 38.50.
Gef. » 54.94, » 6.49, » 38.36.

Der Körper schmilzt bei 176° und ist auch in kaltem Wasser gut löslich, dem er — wie zu erwarten — im Gegensatz zu seinem um 17° höher schmelzenden Isomeren wegen der 4 = 6-Stellung der Aminogruppe stark alkalische Reaction ertheilt. In Aether, Petroläther, Chloroform und Ligroïn ist er wenig, in Benzol etwas mehr löslich; aus Alkohol und Essigester schiesst er in dicken, durchsichtigen, sechsseitigen Platten an.

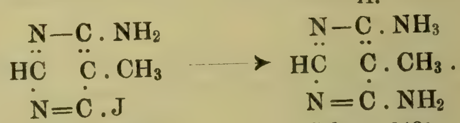
Die halogenwasserstoffsauren Salze sind in Wasser leicht, das Nitrat ziemlich schwer löslich. Die wässrige Lösung der Base liefert mit Silbernitrat eine anfangs amorphe, bald in sternförmig vereinte Nädelchen übergehende Fällung; ähnlich verhalten sich Sublimat und

Bleinitratlösung. Kupferacetat bildet lancettähnliche Platten, Goldchlorid feine Nädelchen. Das salzsaure Salz giebt mit Platin- und Zink-Chlorid krystallinische Fällungen. Das in flachen Nadeln krystallisirende Pikrat schmilzt zwischen 219° und 221°.

Der Constitutionsnachweis des vorbeschriebenen Jodkörpers liess sich in der Weise führen, dass man den Monojod-aminokörper durch Ammoniak in einen Diaminokörper vom Schmp. 243° verwandelte, welcher die beiden Aminogruppen entweder (I) in 2.4- oder (II) in 4.6-Stellung enthalten konnte: Da nun Stellung (2.4) I der weiter unten (S. 3406) beschriebenen Base vom Schmp. 188° zukommt, bleibt für die bei 243° schmelzende Diaminobase nur II, d. i. die Stellung 4.6, übrig.

Mithin stehen auch im Jodkörper NH_2 : J in Stellung 4 : 6, und es gelten also die Formeln:

II.



Schmp. 238° — Schmp. 243°

Versuch: 4 g Jodkörper werden mit 30 ccm 5.8-fach normalem, alkoholischem Ammoniak 3 Stunden lang auf 210°[1]) erhitzt. Der anfangs klare Rohrinhalt scheidet beim Schütteln ein krystallinisches Pulver ab und hinterlässt, auf dem Wasserbade eingedampft, glänzende Prismen. Sie sind das Jodhydrat der Base, das aus Wasser umkrystallisirbar ist, sich bei 300° bräunt und bei ca. 320° unter Zersetzung schmilzt. Die daraus mit Kali abgeschiedene Base bildet schmale Platten (1.5 g), die, über Glaswolle abgesaugt, dann getrocknet und durch Vacuumdestillation gereinigt, aus

5-Methyl-4.6-diamino-pyrimidin

bestehen.

0.1215 g Sbst.: 0.2145 g CO_2, 0.0670 g H_2O.

$C_5H_8N_4$. Ber. C 48.37, H 6.45.

Gef. » 48.15, » 6.36.

Der Körper schmilzt bei 243° und ist unter gewöhnlichem Luftdruck nicht unzersetzt destillirbar. In Wasser ist er gut löslich und krystallisirt daraus in Drusen grosser, farbloser, abgeschrägter Stäbchen. Wie zu erwarten ist, zeigt die Lösung alkalische Reaction. Aether und Ligroïn lösen ihn nicht merklich, Essigester, Benzol, Aceton und Toluol nur wenig. Aus Alkohol schiesst die Base in 4- und 6-seitigen Platten an.

---

[1]) Bei 160° findet die Umsetzung nur sehr langsam statt.

Das salzsaure Salz krystallisirt in sechsseitigen Tafeln, löst sich leicht in Wasser und kann unverändert im Vacuum sublimirt werden; es schmilzt noch nicht bei 290°. Das Platinat, $2(C_5H_8N_4).H_2PtCl_6$, fällt in sechsseitige Platten aus, die sich zwischen 265° und 266° zu einem schwarzen Schaum zersetzen.

0.1660 g Sbst.: 0.0493 g Pt.

$2(C_5H_8N_4).H_2PtCl_6$. Ber. Pt 29.90. Gef. Pt 29.70.

Das in Wasser schwer lösliche Nitrat, $C_5H_8N_4.HNO_3$, krystallisirt in langen Spiessen und zersetzt sich unter plötzlichem, heftigem Schäumen bei 276°.

0.0870 g Sbst.: 28 ccm N (18.5°, 759.5 mm).

$C_5H_8N_4.HNO_3$. Ber. N 37.43. Gef. N 37.22.

Mit Goldchlorid, Sublimat, Silbernitrat, Kupfersulfat, Zinkchlorid, Bleinitrat giebt die saure Lösung der Base krystallinische Fällungen.

B. Ammoniak und 5-Methyl-2.4.6-trichlor-pyrimidin bei 160°.

1.5 g 5-Methyl-2.4.6-trichlor-pyrimidin erhitzt man 2½ Stunden lang mit 9 ccm 4.8-fach normalem, alkoholischem Ammoniak auf 160°. Der Rohrinhalt wird erwärmt, vom Ammoniumchlorid abfiltrirt, auf dem Wasserbade eingeengt und mit Kalilauge versetzt. Das dabei abgeschiedene Chlordiamin kann nach dem Absaugen und Trocknen durch Destillation oder durch Lösen in kochendem Essigester vom anhaftenden Alkali befreit werden. Das Product ist einheitlich und besteht — wie weiter unten bewiesen wird — aus

5-Methyl-2.4-diamino-6-chlor-pyrimidin.

0.1130 g Sbst.: 0.1028 g AgCl.

$C_5H_7N_4Cl$. Ber. Cl 22.34. Gef. Cl 22.49.

Es schmilzt zwischen 199° und 200° und scheidet sich aus heissem Wasser, dem es keine Reaction ertheilt, in vierseitigen Platten ab, ebenso aus Alkohol und Essigester. In Aceton löst es sich spielend leicht. Die Krystalle aus der wässrigen Lösung bleiben im Trockenschrank klar, während die aus der alkoholischen trübe werden, also offenbar Krystallalkohol enthalten. Das in Nädelchen krystallisirende, salzsaure Salz löst sich leicht in Wasser; das salpetersaure Salz bildet lanzettförmige Platten oder Nadeln, ist in Wasser schwer löslich und zersetzt sich bei 202° zu einem braunen Schaum.

Das aus einer concentrirten, salzsauren Lösung gefällte Chlorplatinat, $2(C_5H_7N_4Cl).H_2PtCl_6$, erscheint in vierseitigen, gekreuzten Stäben. Es schwärzt sich bei ca. 300°, ohne zu verschäumen.

0.2078 g Sbst.: 0.0563 g Pt.

$2(C_5H_7N_4Cl).H_2PtCl_6$. Ber. Pt 26.81. Gef. Pt 27.09.

Durch Kupfer- und Gold-Salzlösungen werden vierseitige Platten, durch alkoholische Pikrinsäure gelbe Nadeln, durch Jodwismuthkalium ein blutrother, in Salzsäure löslicher Niederschlag gefällt.

Dieselbe Diaminobase erhält man aus 5-Methyl-2-amino-4.6-dichlor-pyrimidin, vom Schmp. 249°, und alkoholischem Ammoniak beim Erhitzen auf 150—160°, sodass ihr die angegebene Constitution:

$$\begin{array}{ccc} & N - & C.Cl \\ NH_2.C & & C.CH_3 \\ & N = & C.NH_2 \end{array}$$

zukommen muss.

Auch aus dem 5-Methyl-4-amino-2.6-dichlor-pyrimidin vom Schmp. 200—201° entsteht sie durch Einwirkung von Ammoniak bei 160°. Die Ausbeute beträgt in allen Fällen ca. 70 pCt. der Theorie.

Reduction des 5-Methyl-2.4-diamino-6-chlor-pyrimidins (Schmp. 199—200°).

1.8 g des Diaminochlorkörpers werden mit 15 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° und 0.8 g rothem Phosphor 3 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, dann nach Zusatz des ungefähr gleichen Wasservolums gekocht, heiss filtrirt und das Filtrat im Vacuum eingedampft. Der Rückstand liefert nach dem Lösen in wenig warmem Wasser und Zusatz von Kalilauge prismatische Nadeln, die abgesaugt, getrocknet und der Vacuumdestillation unterworfen werden.

Das erhaltene 5-Methyl-2.4-diamino-pyrimidin ergab bei der Analyse:

0.1586 g Sbst.: 0.2813 g CO_2, 0.0953 g H_2O. — 0.1100 g Sbst.: 34.5 ccm N (19.5°, 760 mm).

$C_5H_8N_4$. Ber. C 48.39, H 6.45, N 45.16.
Gef. » 48.37, » 6.72, » 45.55.

Schmilzt bei 188—189°, also um 54° tiefer als das isomere 5-Methyl-4.6-diamino-pyrimidin (Schmp. 243°) und destillirt bei gewöhnlichem Luftdruck — im Gegensatz zu Letzterem — fast völlig unzersetzt. In Wasser ist es löslich und ertheilt ihm alkalische Reaction. Aus Alkohol und Essigester schiesst es in Drusen grosser vierseitiger Prismen an.

Das salzsaure und das jodwasserstoffsaure Salz sind in Wasser leicht, das Nitrat ist schwer löslich. Letzteres, $C_5H_8N_4.HNO_3$, bildet Nadeln und schmilzt unter lebhaftem Schäumen bei 231° zu einer braunen Flüssigkeit.

0.0877 g Sbst.: 26.3 ccm N (16.5°, 769 mm).

$C_5H_8N_4.HNO_3$. Ber. N 37.43. Gef. N 37.92.

Das Platinsalz bildet zu Sternchen vereinte schmale Platten, die bei 246° zu einer rothen Flüssigkeit aufschäumen.

0.2194 g Sbst.: 0.0656 g Pt.

$2(C_5H_8N_4).H_2PtCl_6$. Ber. Pt 29.90. Gef. Pt 29.63.

Sie sind ebenso wie das Goldsalz ziemlich wasserlöslich. Mit Kaliumbichromat fallen lange, abgeschrägte Stäbchen aus. Die wässrige Lösung giebt mit Jodwismuthkalium eine rothe, körnige, mit Sublimat und Höllensteinlösung weisse, in Säuren sehr leicht lösliche Fällungen, mit Pikrinsäure einen gelben, amorphen Niederschlag.

C. *Ammoniak und 5-Methyl-2.4.6-trichlor-pyrimidin bei 200°.*

Man erhitzt 4 g Trichlorkörper 3 Stdn. lang mit 45 ccm 5-fach normalem alkoholischem Ammoniak auf 200—210° unter Anwendung von Contradruck im Glas- bezw. Stahl-Rohre. Nach Verlauf dieser Zeit ist eine weisse Krystallmasse entstanden, die man mit ca. 50 ccm absolutem Alkohol herausspült, kocht und vom Salmiak abfiltrirt.

Das Filtrat wird eingedampft und der hinterbliebene Syrup mit wenig 33-procentiger Kalilauge versetzt, wobei gelbliche Klümpchen aufsteigen, die über Glaswolle abgesaugt, auf Thon gepresst, bei 120° getrocknet und dann im Vacuum destillirt werden. Es resultirt ein zäher Syrup, der bald glashart wird (1.5 g).

Die glasige Masse wird mit etwas lauwarmem Aceton gewaschen und aus 96-procentigem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält 0.8 g farbloser, flacher Nadeln, das sind nicht ganz 30 pCt. der theoretischen Ausbeute an Triaminobase.

Als einmal die Einwirkung des alkoholischen Ammoniaks bei 200° auf den Trichlorkörper zu kurze Zeit gewährt hatte, war ein Gemisch von Triamino- und Diamino-chlor-Base entstanden. Durch Aceton, in welchem Ersterer fast garnicht, Letzterer spielend leicht löslich ist, konnten die beiden Körper jedoch isolirt werden.

Das 5.2.4.6-Methyl-triamino-pyrimidin ergab bei der Analyse:

0.1523 g Sbst.: 0.2404 g CO_2, 0.0870 g H_2O. — 0.0809 g Sbst.: 34.5 ccm N (17.5°, 772.5 mm).

$C_5H_9N_5$. Ber. C 43.16, H 6.47, N 50.31.
Gef. » 43.05, » 6.39, » 50.40.

Es schmilzt zwischen 227—228° zu einer braunen Flüssigkeit. Bei Destillation ohne Anwendung des Vacuums wird es zersetzt. In kaltem Wasser, dem es stark alkalische Reaction ertheilt, ist es reichlich löslich.

In absolutem Alkohol und Essigester löst sich der Körper nicht sehr leicht, sehr wenig in heissem Aceton. Das salzsaure Salz bildet leicht lösliche Nadeln; das Nitrat (Krystallwarzen) ist in Wasser

schwer löslich. Es giebt beim Umkrystallisiren spitze Platten, die je nach der Geschwindigkeit, mit der man erhitzt, zwischen 168° und 178° verschäumen und die Formel $C_5H_9N_5.2HNO_3$ besitzen.

0.0725 g Sbst.: 23 ccm N (16°, 754 mm).

$C_5H_9N_5.2HNO_3$. Ber. N 36.98. Gef. N 36.82.

Das salzsaure Salz giebt mit Goldchlorid rothgelbe Sternchen und mit Platinchlorid lanzettförmige Platten von der Formel $C_5H_9N_5.H_2PtCl_6$.

0.1585 g Sbst.: 0.0567 g Pt.

$C_5H_9N_5.H_2PtCl_6$. Ber. Pt 35.51. Gef. Pt 35.77.

Mit Kaliumbichromat fallen zu Sternchen vereinigte Nadeln, mit gelbem Blutlaugensalz gelbe, mit Zinkchlorid und Sublimat farblose Nadeln aus. Silbernitrat giebt mit der wässrigen Lösung eine weisse, Kupfersulfat eine blaue, Pikrinsäure eine gelbe Fällung. Einwirkung auf Fehling'sche Lösung war nicht zu constatiren.

---

588. Otto Gerngross: Ueber eine Synthese des Thymins[1]).

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 2. October 1905.)

Gabriel und Colman[2]) gewannen Uracil (2.4-Dioxypyrimidin), indem sie Dimethoxychlorpyrimidin, das Büttner[3]) durch Einwirkung von Natriummethylat auf 2.4.6-Trichlorpyrimidin erhalten hatte, reducirten und dann entmethylirten.

Hr. Prof. Gabriel veranlasste mich nun, dieselben Operationen mit dem 5-Methyl-2.4.6-trichlorpyrimidin[4]) vorzunehmen, die bei gleichem Reactionsverlauf das bekannte Thymin, d. i. 5-Methyl-2.4-dioxypyrimidin, ergeben mussten. Die Hoffnung auf ein Gelingen der Synthese war gesteigert durch die Beobachtung, dass die Amidirung[4]) des Trichlorkörpers bei 160° zu einem 2.4-Diamin geführt hatte, man also erwarten durfte, auch die Methoxygruppen an dieselben Stellen treten zu sehen.

Methoxylirung. 2 g Methyltrichlorpyrimidin werden in 20 ccm Methylalkohol gelöst und mit 0.5 g Natrium in 13 ccm Methylalkohol

---

[1]) Vergl. die Synthesen von E. Fischer und G. Roeder, diese Berichte 34, 3758 [1901] und von Wheeler und Johnson, Am. chem. Journ. 31, 593 [1904].

[2]) Diese Berichte 36, 3379 [1903]. [3]) Diese Berichte 36, 2235 [1903].

[4]) Siehe vorangehende Abhandlung.

langsam versetzt. Es findet freiwillige Erwärmung statt, die man durch Eintauchen in Eiswasser mässigt. Am nächsten Morgen fügt man Wasser hinzu, wobei das ausgeschiedene Kochsalz sich löst und die Abscheidung der organischen Verbindung vermehrt wird. Nach dem Absaugen wird sie aus wenig Petroläther umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt 1.7 g, d. i. 89 pCt. der Theorie.

Die schönen, flachen Nadeln schmelzen zwischen 76° und 77° und bestehen aus Methyl-dimethoxy-chlor-pyrimidin.

0.1634 g Sbst.: 0.1233 g AgCl.

$C_7H_9O_2N_2Cl$. Ber. Cl 18.82. Gef. Cl 18.66.

Da sie nach der Reduction und Entmethylirung (s. u.)das Thymin (= 5-Methyl-2.4-dioxypyrimidin) ergeben, besitzen sie die erwartete Constitution eines 5-Methyl-2.4-dimethoxy-6-chlor-pyrimidins.

Sie destilliren bei gewöhnlichem Druck unzersetzt. In Chloroform und Alkohol sind sie spielend leicht löslich, schwieriger in Ligroïn, Aether, Petroläther, fast garnicht in warmem und kaltem Wasser. In concentrirter Salzsäure ist die Verbindung, ebenso wie in Eisessig, gut löslich und durch Wasser wieder fällbar. Die salzsaure Lösung giebt mit Gold- und Platin-Chlorid feine Krystallnädelchen.

Reduction. 4.5 g rohes Methyldimethoxychlorpyrimidin in 90 ccm abs. Alkohol werden mit 18 g Zinkstaub versetzt und bei 70° in einem Filtrirstutzen kräftig turbinirt. Dabei lässt man innerhalb 2 Stunden 36 ccm rauchende Salzsäure tropfenweise zufliessen. Der Zinkstaub ballt sich nach einiger Zeit zu harten Metallkugeln zusammen, weshalb es rathsam ist, zeitweilig neue Mengen einzustreuen.

Nach etwa 2½-stündigem Turbiniren filtrirt man warm vom Zink ab, wäscht mit etwas Wasser nach und befreit die von einigen Krystallnadeln durchsetzte Flüssigkeit durch Destillation im Vacuum bei 40° von der Hauptmenge des Alkohols. Alsdann setzt man Wasser hinzu und destillirt es bei ca. 55° ab; mit ihm gehen farblose Nadeln (= A) vom Schmp. 113° über, deren Untersuchung angesichts der geringen Menge unterbleiben musste.

Die stark eingeengte, im Destillirkolben verbliebene Lösung wird unter Kühlung mit 33-procentiger Kalilauge stark übersättigt, wobei ein farbloser Körper an die Oberfläche steigt. Er wird über Glaswolle filtrirt, auf Thon gepresst, sorgfältig getrocknet und dann destillirt.

Es geht eine klare Flüssigkeit über, die zu einer harten, etwas durchscheinenden Masse erstarrt. Sie besteht aus 5-Methyl-2.4-dimethoxy-pyrimidin.

Ausbeute 2.5 g, d. i. 68 pCt. der Theorie.

0.1440 g Sbst.: 0.2871 g CO_2, 0.0846 g H_2O. — 0.1395 g Sbst.: 21.6 ccm N (16°, 764 mm).

$C_7H_{10}O_2N_2$. Ber. C 54.55, H 6.56, N 18.17.
Gef. » 54.37, » 6.53, » 18.21.

Die neue Base siedet bei 322° unter 758 mm Luftdruck und schmilzt bei 60°. Das Dimethoxypyrimidin von Gabriel und Colman[1]) schmilzt um 50° tiefer. Bemerkenswerth ist der Unterschied der beiden Homologen hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser. Das Dimethoxypyrimidin[1]) ist damit mischbar, während das vorliegende Dimethoxymethylpyrimidin in kaltem Wasser wenig und auch in warmem nur mässig löslich ist. Es verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen und riecht nach Hummer. Die wässrige Lösung reagirt nicht auf Lakmus. In Alkohol, Aether, Ligroïn, Chloroform ist die Base spielend leicht löslich, aus Petroläther in Form flacher Nadeln umkrystallisirbar. Ihre Lösung in verdünnter Salzsäure giebt mit Sublimat eine Fällung von kugelig geballten Nadeln. Mit Goldchlorid fallen Nädelchen und mit Platinchlorid grosse, vierseitige Tafeln von $2(C_7H_{10}O_2N_2).H_2PtCl_6$, die sich bei 185° unter Aufschäumen zersetzen.

0.1770 g Sbst.: 0.0477 g Pt.

$2(C_7H_{10}O_2N_2).H_2PtCl_6$. Ber. Pt 27.14. Gef. Pt 26.95.

Kaliumbichromat giebt eine im Ueberschuss lösliche Abscheidung von Oeltröpfchen, Kaliumferrocyanidlösung eine gelbe, Jodwismuthkalium eine rothe Fällung.

Entmethylirung. Thymin wird aus dem Methyldimethoxypyrimidin quantitativ gewonnen, wenn man dies mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade eindampft. Es hinterbleibt ein weisses Krystallpulver, das unter dem Mikroskop Trümmer von Stäbchen und Platten zeigt, die bei 305° schmelzen.

Beim Umkrystallisiren aus Wasser tritt es in vierseitigen Platten, bei langsamer Abkühlung in gezahnten Nadeln und Spiessen auf; sie zeigen den Schmelzpunkt 305—307° (uncorr.), der dem corrigirten Schmelzpunkt 318—321° (E. Fischer und Roeder)[2]) fast genau entspricht.

0.0997 g Sbst.: 18.9 ccm N (16°, 759 mm).

$C_6H_6O_2N_2$. Ber. N 22.22. Gef. N 22.15.

Ein Vergleich mit dem von Hrn. Dr. Albert Neumann freundlichst zur Verfügung gestellten natürlichen Thymin aus der Nucleïnsäure der Thymusdrüse ergab völlige Identität. Die Ausbeute an Thymin beträgt, auf 5-Methyl-trichlor-pyrimidin bezogen, 60 pCt. der Theorie. —

Unter den Anläufen zur Ermittelung der Constitution des Thymins verdient der Versuch von Steudel und Kossel[3]) hervorgehoben zu werden, welche es unternahmen, durch Chlorirung des Thymins zu

---

[1]) Diese Berichte 36, 3379 [1903]. [2]) Diese Berichte 34, 3758 [1901].

[3]) Zeitschr. für physiolog. Chem. 29, 303.

einem Pyrimidinderivat bekannter Constitution zu gelangen. Ihr Versuch führte jedoch zu einem neuen Dichlorkörper vom Schmp. 26°, dem 5-Methyl-2.4-dichlor-pyrimidin.

Hr. Prof. Gabriel veranlasste mich nun, durch Chlorirung des synthetischen Thymins das 5-Methyl-2.4-dichlor-pyrimidin zu gewinnen, um es mit dem von Steudel und Kossel[1]) aus dem natürlichen Körper erhaltenen zu vergleichen und die Identität der Thymine verschiedener Herkunft noch sicherer zu stellen.

Das neue Thymin löst sich, mit Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler erhitzt, in wenigen Minuten klar auf. Nachdem man die Lösung auf Eis gegossen und mit Soda neutralisirt hat, kann aus ihr mit Aether ein Oel extrahirt werden, das bald erstarrt. Das Product schmilzt bei 25° und ist also mit dem von Steudel und Kossel[1]) beschriebenen Dichlorkörper identisch.

Es sei hinzugefügt, dass das 5-Methyl-2.4-dichlor-pyrimidin bei 759 mm Druck den Siedepunkt 235° (Faden ganz in Dampf) besitzt.

---

589. S. Gabriel: Ueber Diamino-äthyläther.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 2. October 1905.)

Vor längerer Zeit[2]) habe ich mitgetheilt, dass bei der Spaltung des Bromäthylphtalimids mit Schwefelsäure (A) oder aus Chlor- resp. Brom-Aethylaminsalz und 1 Mol. Alkali (B resp. C) oder beim Erwärmen von salzsaurem Vinylamin (Aethylenimin) (D) oder beim Erwärmen von freiem Bromäthylamin in wässriger Lösung (E) als Nebenproduct äusserst geringe Mengen einer Base auftreten, welche als Pikrat gefasst werden konnte; die Pikrate verschiedener Herkunft schmolzen ungefähr bei derselben Temperatur; es zeigte nämlich:

	den Erweichungspunkt	und Schmelzpunkt
Pikrat A	ca. 200°	205—210°
» B	» 180°	200°
» C	» 200°	215—217°
» D	» 180°	195—200°
» E	» 200°	205—206°.

Voraussichtlich lag wohl in allen Fällen dieselbe Substanz vor; die sehr geringen Mengen erlaubten zwar nicht eine weitere Reinigung

---

[1]) Zeitschr. für physiolog. Chem. 29, 303.

[2]) S. Gabriel, diese Berichte 21, 1049, 1053, 2665 [1888]; 28, 2929 [1895].

vorzunehmen, um eventuell die Abweichungen der Schmelzpunkte auszugleichen, allein die Analysen der verschiedenen Präparate führten in allen Fällen zu denselben Werthen; es ergaben nämlich

	A	B	C	D	E
C	34.01	34.47	33.85	34.65	34.39
H	3.46	3.42	3.47	3.60	3.50
N	20.18	19.90	—	—	19.65.

Diese Zahlen stimmen mit grosser Annäherung auf ein Pikrat von der Formel $C_4H_{12}N_2O.2C_6H_3N_3O_7$, welche C 34.16, H 3.20, N 19.93 pCt. verlangt. Die Bildung einer Base $C_4H_{12}N_2O$ aus dem Bromäthylamin würde sich sehr einfach im Sinne der Gleichung

$$2NH_2.C_2H_4Br + H_2O = 2HBr + C_4H_{12}N_2O$$

verstehen lassen, und aus dem Vinylamin (Aethylenimin) könnte sie durch Wasseraufnahme:

$$2C_2H_5N + H_2O = C_4H_{12}N_2O$$

entstanden sein, in ähnlicher Weise, wie Thioäthylamin, $S(CH_2.CH_2.NH_2)_2$, aus 2 Mol. Vinylamin und 1 Mol. Schwefelwasserstoff hervorgeht[1]).

Nun hat vor einiger Zeit L. Knorr[2]) Zweifel darüber ausgesprochen, ob der fraglichen Base die Formel $C_4H_{12}N_2O$ zukomme; er vermuthet vielmehr, da aus gewissen Abkömmlingen des Brom- resp. Chlor-Aethylamins Piperazinderivate entstehen, dass ich nicht das Pikrat einer Base $C_4H_{12}N_2O$, sondern Piperazin-pikrat in Händen gehabt habe.

Vergleicht man aber die bezeichneten Zahlen der beiden Pikrate mit den gefundenen:

	Berechnet für $C_4H_{10}N_2.2C_6H_3N_3O_7$	Berechnet für $C_4H_{12}N_2O.2C_6H_3N_3O_7$	Gefunden
C	35.30	34.16	33.85—34.65
H	2.94	3.20	3.42— 3.60
N	20.59	19.93	19.65—20.18,

so tritt zu Tage, dass eine merklich grössere Annäherung an die von mir damals adoptirte Formel als an die des Piperazinpikrats vorhanden ist.

Um aber Letzteres eventuell noch sicherer auszuschliessen, habe ich es selber hergestellt, indem ich 0.160 g Piperazinchlorhydrat in ca. 50 ccm heissem Wasser mit 50 ccm heisser 1-procentiger Pikrinsäurelösung versetzte, wobei sich schon in der Hitze, noch reichlicher beim Erkalten, citronengelbe, oft sechsseitige Blättchen des Piperazinpikrats, $C_4H_{10}N_2.2C_6H_3N_3O_7$, abschieden:

[1]) S. Gabriel und G. Eschenbach, diese Berichte 30, 2497 [1897].

[2]) Diese Berichte 37, 3515 [1904].

0.1740 g Sbst.: 0.2226 g CO_2, 0.0483 g H_2O.

$C_{16}H_{16}N_8O_{14}$. Ber. C 35.30, H 2.94.

Gef. » 34.89, » 3.08.

Diese färben sich erst von 255° an dunkler, und die Dunkelfärbung nimmt bis 280° zu, ohne dass eine Schmelzung zu beobachten ist.

Hieraus folgt, dass das ältere Pikrat, da es bereits wenig über 200° schmilzt, keinesfalls Piperazinpikrat ist. L. Knorr's Vermuthung wird also durch das Experiment widerlegt.

Liegt demnach kein Grund vor, die ältere Formel $C_4H_{12}N_2O$ abzuändern, so fragt es sich, welche Constitution ist der Base zu ertheilen?

Die oben gegebene unverbindliche Bildungsgleichung $2NH_2.C_2H_4Br + H_2O = 2HBr + C_4H_{12}N_2O$ legt es nahe, ihr die Constitution des

Diamino-äthyläthers, $NH_2.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2.NH_2$,

zuzuschreiben.

Ich habe daher Versuche angestellt, dies Diamin auf synthetischem Wege zu gewinnen.

23 g Dijodäther, $(JCH_2.CH_2)_2O$[1]), wurden mit 25 g Phtalimidkalium in einer Reibschale innig verrieben und die Paste in einem Kölbchen unter Umrühren auf etwa 160° im Oelbade erhitzt; nach etwa 15 Minuten verschwanden unter freiwilliger Temperatursteigerung die Blättchen des Kaliumsalzes, die Masse wurde dünnflüssig und honigartig und erstarrte, wenn man sie nach weiteren 15 Minuten erkalten liess. Sie wurde mit 150 ccm Wasser ausgekocht und dann mit 50 ccm Alkohol digerirt, wobei sie in ein graues Pulver zerfiel.

Letzteres schoss aus siedendem Alkohol in flachen Rhomboëdern vom Schmp. 156.5° (Sinterung bei ca. 152°) an; sie sind der erwartete

Diphtalimido-äthyläther, $(C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2)_2O$.

0.1816 g Sbst.: 0.4335 g CO_2, 0.0726 g H_2O.

$C_{20}H_{16}N_2O_5$. Ber. C 65.94, H 4.40.

Gef. » 65.03, » 4.44.

Zur Abtrennung der Phtalsäure werden 10 g Phtalylkörper mit je 50 ccm Eisessig und rauchender Salzsäure im Rohr 2 Stunden auf 140° erhitzt. Der Rohrinhalt erstarrt zu einem Krystallbrei; man verdünnt ihn mit Wasser, saugt die Lösung von der abgeschiedenen Phtalsäure ab, verdampft sie auf dem Wasserbade und krystallisirt die verbliebene Kruste aus heissem 96-procentigem Alkohol um; die

[1]) Julius Sand, diese Berichte 34, 1391, 2906 [1901].

dabei gewonnenen, langen, flachen, gestreiften Nadeln sintern von 222° an, schmelzen bei 226—227° und sind

Diaminoäthyläther-chlorhydrat, $O(CH_2.CH_2.NH_2, HCl)_2$.

0.2028 g Sbst.: 0.3254 g AgCl.

$C_4H_{14}N_2OCl_2$. Ber. Cl 40.12. Gef. Cl 39.67.

Das zugehörige Chloroplatinat, $(C_4H_{12}N_2O)H_2PtCl_6$, bildet sehr schön ausgebildete Prismen, die sich gegen 230° unter Aufschäumen zersetzen.

0.2781 g Sbst.: 0.1049 g Pt.

$C_4H_{14}N_2OPtCl_6$. Ber. Pt 37.92. Gef. Pt 37.71.

Das Goldsalz fällt in octaëderähnlichen Krystallkörnern aus.

Das Chlorhydrat löst sich in 33-procentiger Kalilauge klar auf; erst auf Zusatz von festem Kali scheidet sich alsdann die freie Base als Oel aus, welche nach dem Trocknen mit Natrium eine leicht bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit darstellt, die bei etwa 183—184° (750 mm) siedet, sich mit Wasser mischt, stark alkalisch reagirt und als primäres Amin mit Schwefelkohlenstoff heftig reagirt.

Das Pikrat, $C_4H_{12}N_2O.2C_2H_3N_3O_7$, fällt in flachen Blättchen aus.

0.1719 g Sbst.: 0.2174 g CO_2, 0.0498 g H_2O.

$C_4H_{12}N_2O.2C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 34.16, H 3.20.
Gef. » 34.49, » 3.22.

Dies Pikrat färbt sich von ca. 212° an dunkler und zersetzt sich bei 228° unter lebhaftem Aufschäumen. Den nämlichen Zersetzungspunkt behielt es nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei.

Zum Vergleich wurde nun eine Probe des älteren Präparates C (diese Berichte 21, 1053 [1888]) ebenfalls aus Eisessig umkrystallisirt: es zeigte dann den Zersetzungspunkt 218° (früher 215—217°) und bildete krystallinische Körner.

Hiernach kann es nicht als sicher gelten, dass beide Pikrate der gleichen Base angehören.

590. Arnold Reissert: Ueber die Einführung der Benzoylgruppe in tertiäre cyclische Basen.

(II. Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingeg. am 1. October 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

Kapitel I: Chinolin (Fortsetzung).

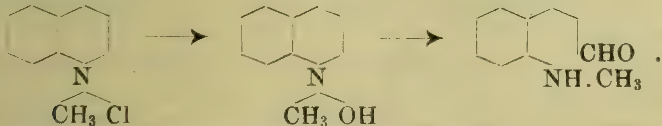
In der ersten Mittheilung[1]) über die Einwirkung von Benzoylchlorid und Natronlauge auf Chinolin wurde nachgewiesen, dass die Benzoylgruppe bei dieser Reaction an den Stickstoff tritt, während ein Sauerstoffatom wahrscheinlich an das α-Kohlenstoffatom des Chinolincomplexes gebunden wird. Daraus ergab sich als wahrscheinlichster Ausdruck für das Reactionsproduct die Formel

$$C_6H_4 < \begin{array}{l} CH:CH - CH.OH \\ N(COC_6H_5) \diagup \end{array}$$

und die Bezeichnung 1-Benzoyl-2-oxy-1.2-dihydrochinolin. Das weitere Studium der Einwirkung von Benzoylchlorid und Natronlauge auf tertiäre cyclische Basen hat nun beim Benzthiazol zu so merkwürdigen Ergebnissen geführt (vergl. Kapitel III), dass die obige Formel des aus Chinolin entstehenden Körpers einer erneuten Prüfung unterzogen werden musste. Dabei stellte sich dann heraus, dass diese Verbindung wahrscheinlich keinen geschlossenen Chinolincomplex mehr enthält, sondern als *o*-Benzoylamido-zimmtaldehyd,

$$C_6H_4 < \begin{array}{l} CH:CH.CHO \\ NH.COC_6H_5 \end{array},$$

aufgefasst werden muss. Demnach tritt bei der Einwirkung von Benzoylchlorid und Alkali auf Chinolin eine Aufspaltung des Pyridinringes in derselben Weise ein, wie sie von Roser[2]) bei der Einwirkung von Alkali auf die Halogenalkyladditionsproducte des Chinolins vermuthet wurde, z. B.:

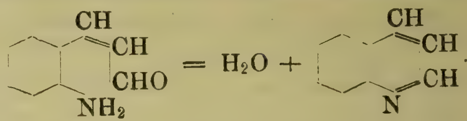


Die bereits in der ersten Mittheilung erwähnte Spaltbarkeit des benzoylirten Chinolinproductes beim Erhitzen mit wässrigen Säuren in Benzoësäure und Chinolin erklärt sich in einfachster Weise durch die Annahme, dass zunächst durch Abspaltung der Benzoylgruppe *o*-Amido-

---

[1]) Diese Berichte **38**, 1603 [1905]. [2]) Ann. d. Chem. **272**, 222 [1893].

zimmtaldehyd gebildet wird, der aber sicherlich nicht existenzfähig sein, sondern sofort in Chinolin und Wasser zerfallen wird[1]).



Der Nachweis einer Aldehydgruppe in dem nunmehr als *o*-Benzoylamido-zimmtaldehyd zu bezeichnenden Körper konnte durch eine grosse Zahl typischer Aldehydreactionen geführt werden. So reagirt die Verbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasseraustritt mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Anilin unter Bildung gut charakterisirter Verbindungen, die folgendermaassen zu formuliren sind:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH:CH.CH:N.OH\\NH.CO\,C_6H_5\end{matrix}$$, *o*-Benzoylamido-zimmtaldoxim,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH:CH.CH:N.NH.C_6H_5\\NH.CO\,C_6H_5\end{matrix}$$, *o*-Benzoylamido-zimmtaldehyd-phenylhydrazon,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH:CH.CH:N.C_6H_5\\NH.CO\,C_6H_5\end{matrix}$$, *o*-Benzoylamido-cinnamylidenanilin.

Dass in diesen Verbindungen ein zweiwerthiger Rest der stickstoffhaltigen Reagentien an Stelle von Sauerstoff getreten ist, ergiebt sich daraus, dass secundäre Basen nicht auf den Aldehyd einwirken; so konnte mit Methylanilin kein dem Anilinproduct analoger Körper erhalten werden.

Durch Oxydation mit Silberoxyd konnte der Aldehyd glatt in die entsprechende Säure, die *o*-Benzoylamido-zimmtsäure:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH:CH.COOH\\NH.CO\,C_6H_5\end{matrix},$$

übergeführt werden, doch ist es auffallend, dass die Reaction nur bei Gegenwart von Natronlauge gelang. Eine ammoniakalische Silbernitratlösung ist sogar beim Kochen ohne Einwirkung auf den Aldehyd, während der Zimmtaldehyd selbst durch dieses Agens leicht angegriffen wird.

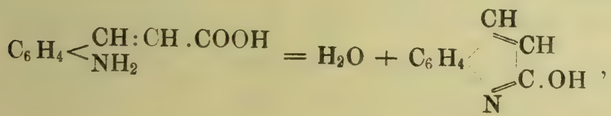
Die bei der Oxydation des Aldehyds entstehende Benzoylamidozimmtsäure erwies sich als vollkommen identisch mit einer Verbindung, welche erhalten wurde durch Einwirkung von Benzoylchlorid und Alkali auf die *o*-Amidozimmtsäure, sodass an ihrer Constitution nicht zu zweifeln ist. In der Literatur[2]) findet sich jedoch unter der Bezeichnung *o*-Benzoylamidozimmtsäure eine Verbindung beschrieben,

[1]) Vergl. die Friedländer'sche Chinolinsynthese aus *o*-Amidobenzaldehyd und Acetaldehyd (diese Berichte **15**, 2574 [1882]).

[2]) Walter, diese Berichte **25**, 1264 [1892].

welche bei der Oxydation von *N*-Benzoyltetrahydrochinaldin mit Permanganat entsteht und deren Eigenschaften von denen der synthetisch erhaltenen Benzoylamidozimmtsäure vollkommen verschieden sind. Ist es schon an sich auffallend, dass bei der Oxydation die gesättigte Kohlenstoffkette des Hydrochinaldins in die ungesättigte der Zimmtsäure übergehen soll, so wird die angenommene Constitution des Oxydationsproductes noch unwahrscheinlicher durch das Ergebniss seiner Spaltung mittels starker Salzsäure. Während die synthetische Säure hierbei ihrer Constitution gemäss glatt in Benzoësäure und Carbostyril zerfällt:

$$C_6H_4{<}^{CH:CH.COOH}_{NH.COC_6H_5} + H_2O = C_6H_4{<}^{CH:CH.COOH}_{NH_2} + C_6H_5.COOH,$$



entsteht bei derselben Reaction aus der Säure, welche aus dem Benzoyltetrahydrochinaldin erhalten worden ist, Benzoësäure, Kohlensäure, Indol und Wasserstoff[1]).

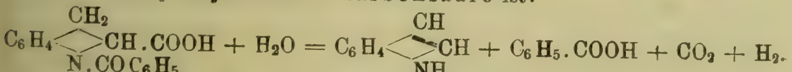
Endlich konnte die von mir dargestellte Benzoylamidozimmtsäure durch Reduction mit Natriumamalgam unter gleichzeitiger Abspaltung der Benzoylgruppe und Addition von Wasserstoff in das Natriumsalz der *o*-Amido-hydrozimmtsäure verwandelt werden, welches durch Einwirkung von Benzoylchlorid und Alkali Benzoylamido-hydrozimmtsäure, beim Ansäuern seiner Lösung aber Hydrocarbostyril bildet.

Was endlich die früher schon kurz erwähnte Einwirkung von Natronlauge auf den Aldehyd betrifft, so ergab eine grosse Zahl von Versuchen, dass hierbei ein sehr complicirter Vorgang stattfindet, welcher unter anderen undefinirbaren Producten einen Körper von sauren Eigenschaften ergiebt, der sich unter Zusammentritt zweier Moleküle des Ausgangsmaterials und Addition von 1 Mol. Wasser gebildet hat:

$$2C_{16}H_{13}NO_2 + H_2O = C_{32}H_{28}N_2O_5.$$

---

[1]) Diese Reaction scheint mir darauf hinzudeuten, dass die fragliche Säure eine *N*-Benzoyl-hydroindol-carbonsäure ist:



Die Beständigkeit einer solchen Säure gegen Oxydationsmittel ist nicht auffallend, da ja in ihr das Stickstoffatom benzoylirt ist, wodurch dem Oxydationsmittel der Angriffspunkt entzogen ist.

Bei der Abscheidung dieser Säure aus ihrer alkalischen Lösung oder rascher beim Kochen mit Wasser zerfällt sie in Wasser und ein lactonartiges Anhydrid $C_{32}H_{26}N_2O_4$, welches beim Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge das Natriumsalz der Säure zurückbildet.

Die bei der Alkalibehandlung des Benzoylamidozimmtaldehyds entstehende Säure $C_{32}H_{28}N_2O_5$ muss daher als eine Oxycarbonsäure aufgefasst werden.

Die Wirkung des Alkalis auf den Aldehyd scheint mithin ebenso verlaufen zu sein, wie bei denjenigen Aldehyden, deren Aldehydgruppe an einem aromatischen Kern haftet, d. h. von je zwei Aldehydgruppen ist die eine zur Carboxylgruppe oxydirt, die andere zur Carbinolgruppe reducirt, ausserdem aber hat sich eine Bindung zwischen je zweien dieser Moleküle hergestellt. Daraus ergeben sich als wahrscheinlichste Formeln für die Säure und ihr Lacton die folgenden:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CO.NH.C_6H_4.CH:\underset{|}{C}.CH_2.OH \\ C_6H_5CO.NH.C_6H_4.CH_2.CH.COOH \end{array}$$

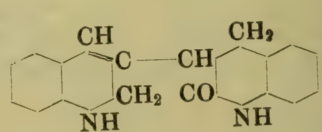
Säure

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5CO.NH.C_6H_4.CH:\underset{|}{C}.CH_2 \\ C_6H_5CO.NH.C_6H_4.CH_2.CH.CO \end{array}\right> O$$

Lacton.

Allenfalls könnte an Stelle einer β-Oxysäure eine γ-Oxysäure vorliegen, auch ist die Stelle der Doppelbindung nicht ganz sicher.

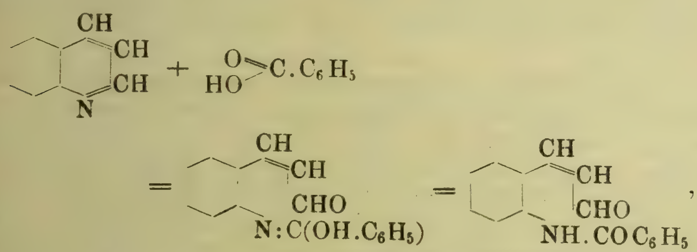
Durch Erhitzen mit starker Salzsäure im Rohr lassen sich die Benzoylgruppen des Lactons bezw. der Säure glatt abspalten, und man erhält eine ziemlich zersetzliche und nicht krystallisirbare Base, welche, nach Schotten-Baumann benzoylirt, ein Monobenzoylproduct bildet, dessen Analyse annähernd auf die Formel $C_{25}H_{20}N_2O_2$ stimmende Werthe ergab. Danach wäre der Spaltungsbase die Formel $C_{18}H_{16}N_2O$ zuzuertheilen, welche sich am ungezwungensten durch das Symbol



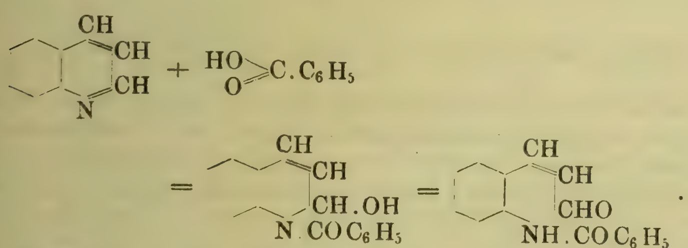
und die Bezeichnung Dihydrochinolyl-hydrocarbostyril ausdrücken liesse. Eine solche Verbindung könnte nur eine Benzoylgruppe aufnehmen, da, wie ich mich überzeugte, das Hydrocarbostyril, nach Schotten-Baumann behandelt, unverändert bleibt, also nur die Imidgruppe in dem Dihydrochinolincomplex benzoylirt werden kann.

Es soll versucht werden, durch das Studium der Einwirkung von Natronlauge auf Zimmtaldehyd diese eigenthümlichen Reactionen weiter aufzuklären.

Ueber den Mechanismus der Reaction, welche vom Chinolin zum *o*-Benzoylamidozimmtaldehyd führt, lässt sich auch jetzt etwas Sicheres nicht aussagen. Soviel scheint durch frühere Untersuchungen festgestellt zu sein, dass das Chinolin ebensowenig wie das Pyridin im Stande ist, eine additionelle Verbindung mit Benzoylchlorid zu bilden[1]); wir werden also annehmen müssen, dass es die nascirende Benzoësäure ist, welche sich an den Chinolincomplex anlagert, sei es, dass hierbei sogleich unter vollständiger Sprengung der Ringbindung der Aldehyd entsteht:



sei es, dass sich zunächst das Benzoyloxydihydrochinolin bildet, das sich dann in den Aldehyd umlagert:

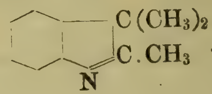


Ehe ich zur Beschreibung der einzelnen Versuche übergehe, will ich nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass bereits in einem Falle eine additionelle Verbindung von Benzoësäure mit einer tertiären, cyclischen Base erhalten worden ist, welche in ganz analoger Weise entsteht, wie der Benzoylamidozimmtaldehyd. Die in Rede stehende Verbindung wurde von Plancher und Bettinelli[2]) durch Einwir-

[1]) Tschitschibabin, Chem. Centralblatt 1901, II, 543; Wedekind, diese Berichte 34, 2070 [1901]; Ann. d. Chem. 318, 103 [1901]; 323, 257 [1902].

[2]) Gazz. chim. 29, 1, 112 [1899]. Hr. Plancher hat mich in dankenswerther Weise auf diese Literaturstelle aufmerksam gemacht.

kung von Benzoylchlorid und 20-procentiger Natronlauge auf das α, β, β-Trimethylindolenin,



gewonnen.

Experimenteller Theil.

Da ich zu den nachstehend mitgetheilten Versuchen eine grössere Menge *o*-Benzoylamidozimmtaldehyd brauchte, wurde dessen Darstellung gegen früher etwas abgeändert, wodurch eine beträchtliche Zeitersparniss erzielt werden konnte, obgleich die Ausbeuten hinter den früher angegebenen zurückblieben. Es wurde folgendermaassen verfahren:

24 g reines Chinolin (das sogenannte käufliche Chinolin erwies sich als untauglich) werden in 200 ccm 10-procentiger Natronlauge suspendirt, 50 g technisches Benzoylchlorid auf einmal zugesetzt und unter Kühlen mit fliessendem Wasser so lange geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Die Weiterverarbeitung geschah in der früher angegebenen Weise. Das aus der sauren Lösung durch Natronlauge abgeschiedene und mit Aether aufgenommene Chinolin wurde nach dem Verdunsten des Aethers direct wieder verwendet. Die Ausbeute an Reactionsproduct betrug $^1/_4$—$^1/_3$ des angewandten Chinolins.

o-Benzoylamido-zimmtaldoxim, $C_6H_4 <^{CH:CH.CH:N.OH}_{NH.CO C_6H_5}$.

Darstellung: Zu einer Auflösung von 0.5 g Natrium in 55 ccm Alkohol setzt man eine concentrirte, wässrige Lösung von 1.5 g Hydroxylaminchlorhydrat, fügt 5.4 g fein gepulverten *o*-Benzoylamidozimmtaldehyd zu und schüttelt einige Zeit, wobei der Aldehyd grösstentheils in Lösung geht. Beim Stehen der Mischung krystallisirt das Reactionsproduct theilweise aus. Nach einer halben Stunde wird mit viel Wasser versetzt, das Oxim durch Natronlauge in Lösung gebracht und aus der eventuell filtrirten Lösung durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt. Die Ausbeute ist befriedigend.

Zur Reinigung krystallisirt man das Oxim mehrmals aus Methyl- oder Aethyl-Alkohol um und erhält es so in undeutlichen, kleinen, weichen Nädelchen, die in siedendem Wasser wenig, reichlich in heissem Methyl- und Aethyl-Alkohol löslich sind. Die Verbindung löst sich schwer in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Aether, kaum in Ligroïn, leicht dagegen in Eisessig und Aceton; aus letzteren Lösungen wird sie durch Wasser in feinen Nädelchen abgeschieden. Das Oxim schmilzt unter Braunfärbung und Aufschäumen bei 170 bis 171°.

0.2284 g Sbst.: 0.601 g CO_2, 0.115 g H_2O. — 0.2334 g Sbst.: 21.8 ccm N (18°, 744.5 mm).

$C_{16}H_{14}O_2N_2$. Ber. C 72.13, H 5.30, N 10.55.
Gef. » 71.76, » 5.63, » 10.54.

Ein zweites stereoisomeres Oxim konnte nicht aufgefunden werden.

o-Benzoylamido-zimmtaldehyd-phenylhydrazon,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH:CH.CH:N.NH.C_6H_5 \\ NH.COC_6H_5 \end{matrix} .$$

Darstellung: 5 g fein gepulverter *o*-Benzoylamidozimmtaldehyd werden in 50 ccm Alkohol suspendirt und 2.2 g Phenylhydrazin zugesetzt, wobei sich die Mischung sofort hellgelb färbt. Beim Schütteln verwandelt sich die anfangs dünnflüssige Masse nach einigen Minuten in einen dicken Brei hellgelber Kryställchen, die man absaugt und aus Eisessig umkrystallisirt. Aus der Mutterlauge lässt sich durch Zusatz von Wasser noch eine kleine Menge des Productes gewinnen. Die Gesammtausbeute ist fast quantitativ.

Das Hydrazon bildet, aus Eisessig umkrystallisirt, gelbe, kleine Kryställchen, welche unter dem Mikroskop die Gestalt kurzer Stäbchen zeigen; der Schmelzpunkt liegt bei 183—184°.

Die Verbindung löst sich leicht in Aceton, ziemlich leicht in Methyl- und Aethyl-Alkohol, Chloroform und Essigester, etwas schwerer in Benzol, sehr wenig in Aether, nicht in Ligroïn und Wasser. Die Lösung in Eisessig, worin die Substanz in der Hitze leicht löslich ist, besitzt eine rothgelbe Farbe. In wässriger Salzsäure ist das Hydrazon unlöslich.

0.1736 g Sbst.: 0.49 g CO_2, 0.0952 g H_2O. — 0.1868 g Sbst.: 20.2 ccm N (16°, 745 mm).

$C_{22}H_{19}ON_3$. Ber. C 77.36, H 5.61, N 12.34.
Gef. » 76.98, » 6.13, » 12.30.

o-Benzoylamido-cinnamyliden-anilin, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH:CH.CH:N.C_6H_5 \\ NH.COC_6H_5 \end{matrix} .$

Darstellung: 5.4 g Benzoylamidozimmtaldehyd werden fein gepulvert, in 40 ccm Alkohol suspendirt und 2 g Anilin zugesetzt. Beim Schütteln der hellgelben Mischung gesteht sie nach ganz kurzer Zeit zu einem steifen Brei. Man setzt nun sofort 100 ccm Aether zu, worin das Reactionsproduct fast unlöslich ist, saugt ab und wäscht sorgfältig mit Aether aus, bis dieser farblos abläuft. Der schwach gelbliche, voluminöse Niederschlag wiegt 4.2 g. Aus der alkoholisch-ätherischen Mutterlauge lässt sich durch rasches partielles Abdunsten des Lösungsmittels eine weitere Menge des Reactionsproductes gewinnen, doch verwandelt sich ein Theil davon stets in dunkel gefärbte, klebrige Massen.

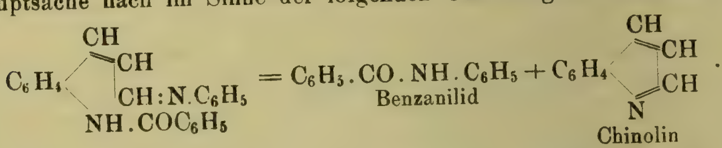
Zur Reinigung wird das Anilinproduct aus Alkohol umkrystallisirt, wobei jedoch darauf zu achten ist, dass man die Lösung möglichst rasch erfolgen lässt, da siedender Alkohol die Verbindung all-

mählich zersetzt. Man erhält das Anil in voluminösen, zarten, blassgelben Nädelchen vom Schmp. 144—145°, die sich leicht in Methyl- und Aethyl-Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton und Essigester, sehr schwer dagegen in Aether, Ligroïn und Wasser lösen. Eisessig löst den Körper leicht mit tiefgelber Farbe; aus dieser Lösung lässt er sich durch Wasser nicht ausfällen. Auch beim Uebergiessen mit Salzsäure wird das Anil tiefgelb gefärbt, ohne sich jedoch zu lösen.

0.1772 g Sbst.: 0.5232 g CO_2, 0.0902 g H_2O. — 0.222 g Sbst.: 16.9 ccm N (14°, 750 mm).

$C_{22}H_{18}ON_2$. Ber. C 80.93, H 5.56, N 8.61.
Gef. » 80.53, » 5.69, » 8.80.

Es wurde schon oben angedeutet, dass siedender Alkohol zersetzend auf das Anilinproduct einwirkt; diese Zersetzung scheint der Hauptsache nach im Sinne der folgenden Gleichung zu verlaufen:



Aus 5.5 g Anil wurden nach einstündigem Kochen mit 50 ccm absolutem Alkohol und darauffolgendem Fällen des Reactionsproductes mit Wasser 3.4 g einer Substanz erhalten, welche anfangs aus Alkohol in Nädelchen krystallisirt, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aber schliesslich in den für das Benzanilid charakteristischen Blättchen erhalten wird, welche sowohl für sich, als auch mit auf die gewöhnliche Weise erhaltenem Benzanilid gemischt, bei 163° schmolzen und sich auch bei der Analyse als Benzanilid erwiesen.

0.1824 g Sbst.: 0.5288 g CO_2, 0.0982 g H_2O. — 0.1896 g Sbst.: 12 ccm N (12°, 753 mm).

$C_{13}H_{11}ON$. Ber. C 79.14, H 5.62, N 7.12.
Gef. » 79.07, » 6.02, » 7.41.

Behandelt man den Benzoylamidozimmtaldehyd mit Methylanilin ganz in derselben Weise, wie es oben für die Darstellung des Anilinderivates angegeben ist, so ist auch nach 2-stündigem Stehen des Gemisches unter häufigem Schütteln eine Veränderung nicht zu beobachten. Beim Abfiltriren erhält man die Hauptmenge des angewandten Aldehyds unverändert zurück, und aus der alkoholischen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure und Wasser nur eine geringe Menge stark zersetzter Substanz aus.

Endlich wurde noch versucht, den Benzoylamidozimmtaldehyd durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in sein Diacetat überzuführen, doch ergab diese Reaction lediglich eine Spaltung des Aldehyds in Benzoësäure und Chinolin.

o-Benzoylamido-zimmtsäure, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH:CH.COOH\\NH.COC_6H_5\end{smallmatrix}$.

Darstellung aus dem Aldehyd: 10 g *o*-Benzoylamidozimmtaldehyd (1 Mol.) werden in 100 ccm Alkohol suspendirt, eine wässrige Lösung von 13.6 g Silbernitrat (2 Mol.) und darauf 48 g 10-procentige Natronlauge (3 Mol. NaOH) zugesetzt und die Mischung auf dem Wasserbade erhitzt, bis das schwarze Silberoxyd ganz in graues, schwammiges Silber übergegangen ist. Man giesst nun in viel Wasser, filtrirt und fällt die entstandene Säure mit Salzsäure aus. Sie wiegt nach dem Trocknen $7^3/_4$ g, entsprechend 73 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Zur Reinigung wird die Säure unter gelindem Erwärmen in Natriumcarbonat gelöst, von geringen Nebenproducten abfiltrirt und wieder gefällt. Schliesslich krystallisirt man aus viel Alkohol um und erhält kleine, glanzlose Nädelchen, welche unter dem Mikroskop die Gestalt flacher, rechtwinklig abgeschnittener Nadeln zeigen und nach vorherigem Sintern bei 262° unter Zersetzung schmelzen. Die Säure löst sich sehr schwer in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, ziemlich leicht wird sie nur von Eisessig in der Siedehitze aufgenommen, schwerer von siedendem Alkohol.

Darstellung aus *o*-Amido-zimmtsäure. 2.2 g *o*-Amidozimmtsäure (welche nach dem von Gabriel[1]) angegebenen Reductionsverfahren aus der Nitrosäure gewonnen waren) werden in 50 ccm 2-procentiger Natronlauge gelöst, die Lösung mit 2 g Benzoylchlorid in kleinen Portionen geschüttelt und die benzoylirte Säure durch Salzsäure abgeschieden. Das Filtrat, nochmals alkalisch gemacht und wieder mit 1 g Benzoylchlorid behandelt, ergab noch eine kleine Menge des Benzoylproducts. Insgesammt wurden erhalten 3.5 g Benzoylamidozimmtsäure statt der berechneten 3.6 g.

Die aus Alkohol umkrystallisirte Säure zeigte vollkommene Uebereinstimmung mit der aus dem Aldehyd erhaltenen. Sie schmolz sowohl für sich als auch im Gemisch mit dieser bei 262°.

Die von Walter (loc. cit.) dargestellte und als *o*-Benzoylamidozimmtsäure beschriebene Verbindung dagegen schmilzt bei 191—193° und löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform.

0.1562 g Sbst.: 0.4124 g CO_2, 0.0766 g H_2O. — 0.195 g Sbst.: 9.6 ccm N (18°, 748.5 mm).

$C_{16}H_{13}O_3N$.	Ber.	C 71.88, H 4.90, N 5.26.
	Gef.	» 72.00, » 5.48, » 5.58.

Behufs Aufspaltung der Benzoylamido-zimmtsäure in Benzoësäure und Carbostyril wurde 1 g Säure mit 10 ccm 36-procentiger Salzsäure im Rohr 2 Stunden lang auf 160—180° erhitzt. Der Rohrinhalt bildete eine strahlige Krystallmasse; beim Oeffnen zeigte sich kein Druck. Man verdünnt mit Wasser, macht mit Natronlauge alkalisch, erwärmt gelinde bis zur Lösung und fällt das Carbostyril durch Einleiten von Kohlensäure. Man erhält

[1]) Diese Berichte 15, 2294 [1882].

die Verbindung direct in den bekannten feinen, filzigen Nadeln; der gelöste Rest kann durch häufige Aetherextraction gewonnen werden. Insgesammt wurden erhalten 0.43 g statt der berechneten 0.54 g Carbostyril. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man lange Prismen vom Schmp. 197°. Aus dem alkalischen Filtrat des Carbostyrils wurden durch Ansäuern und Ausäthern 0.44 g Benzoësäure gewonnen (berechnet 0.46 g).

o-Benzoylamido-hydrozimmtsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CH_2.COOH\\NH.COC_6H_5\end{matrix}$.

Gegen saure Reductionsmittel ist die Benzoylamidozimmtsäure sehr widerstandsfähig; in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, nimmt sie dagegen leicht Wasserstoff an der Stelle der doppelten Bindung auf, doch wird dabei gleichzeitig die Benzoylgruppe abgespalten. Man erhält eine nach Benzaldehyd riechende Lösung, welche beim Ansäuern Benzoësäure und Hydrocarbostyril abscheidet. Die alkalische Reductionsflüssigkeit enthält mithin die Natriumsalze der Benzoësäure und der *o*-Amidohydrozimmtsäure. Letztere Säure ist bekanntlich in freiem Zustande nicht beständig, sondern zerfällt spontan in Wasser und ihr inneres Anhydrid, das Hydrocarbostyril. Wird nun die alkalische Reductionsflüssigkeit ohne vorheriges Ansäuern direct nach Schotten-Baumann benzoylirt, so entsteht beim Ansäuern eine Fällung von Benzoësäure und *o*-Benzoylamidohydrozimmtsäure. Durch wiederholtes Lösen in sehr verdünnter Natriumcarbonatlösung, Schütteln der Lösung mit Thierkohle, Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure und Stehenlassen der milchig getrübten Flüssigkeit erhält man die Säure schliesslich rein und frei von Benzoësäure in zarten, kleinen Kryställchen, welche in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind. In heissem Wasser ist die Säure ziemlich leicht, sehr wenig dagegen in kaltem Wasser löslich. Sie zeigt keinen constanten Schmelzpunkt, sondern beginnt schon bei ca. 153° zu schmelzen, ist aber erst bei 170° vollständig klar geschmolzen. Wahrscheinlich zerfällt sie bei diesen Temperaturen in Benzoësäure und Hydrocarbostyril.

0.1816 g Sbst.: 0.4732 g CO_2, 0.0968 g H_2O. — 0.2578 g Sbst.: 12.4 ccm N (18°, 749 mm).

$C_{16}H_{15}O_3N$. Ber. C 71.34, H 5.61, N 5.22.
Gef. » 71.07, » 5.96, » 5.45.

Zersetzung des o-Benzoylamido zimmtaldehyds durch Natronlauge.

Nach vielfacher Variirung der Bedingungen wurde die Reaction schliesslich in folgender Weise ausgeführt.

Darstellung des Lactons $C_{32}H_{26}N_2O_4$. 12.5 g fein gepulverter Benzoylamidozimmtaldehyd werden in 100 ccm Alkohol suspendirt, darauf 20 g 10-procentige Natronlauge (1 Mol. NaOH) zugesetzt, wobei sich das Gemisch

sofort gelb färbt, und nun auf dem Wasserbade unter häufigem Schütteln erwärmt. Die Farbe geht dabei über Gelbroth in Braunroth über, und es löst sich alles auf. Wenn dieser Farbenumschlag eingetreten ist, wird mit Wasser auf 1 L aufgefüllt und zur Abscheidung des in der Flüssigkeit suspendirten, äussert fein vertheilten, gelbrothen Niederschlages Kochsalz zugesetzt, bis sich die Flüssigkeit klärt. Man filtrirt nun und fällt mit Salzsäure. Der fast farblose Niederschlag wird einige Zeit mit Wasser gekocht, um die Säure in ihr Lacton zu verwandeln, und darauf in Aceton gelöst und nach dem Erkalten der Lösung Wasser bis zur eben noch verschwindenden Trübung zugesetzt. Beim Stehen krystallisiren harte, farblose Prismen aus. Diese Reinigung wird 2—3 Mal wiederholt.

Das Lacton schmilzt bei 268—269° nach vorherigem Sintern. Es bildet blendend weisse, kleine, harte Krystalle, welche unter dem Mikroskop die Gestalt durchsichtiger, sechsseitiger Täfelchen zeigen. Es löst sich kaum in Wasser, Alkohol, Aether und Ligroïn, schwer in Benzol, leichter in Chloroform, ziemlich leicht in heissem Aceton und Eisessig. Die Verbindung besitzt dieselbe empirische Zusammensetzung wie der Benzoylamidozimmtaldehyd.

0.2284 g Sbst.: 0.6376 g CO_2, 0.116 g H_2O. — 0.1892 g Sbst.: 0.5310 g CO_2, 0.0900 g H_2O. — 0.2632 g Sbst.: 14 ccm N (18°, 751 mm).

$C_{32}H_{26}N_2O_4$.	Ber.	C 76.45,	H 5.22,	N 5.59.
	Gef.	» 76.13, 76.55,	» 5.68, 5.37,	» 6.04.

Das durch Kochsalz abgeschiedene Nebenproduct der Reaction liess sich auf keine Weise reinigen. Das Filtrat des Lactons bezw. der zuerst entstandenen Säure enthält immer etwas Benzoësäure.

Das Lacton löst sich nicht in kalter, sehr schwer in siedender, wässriger Natronlauge, durch alkoholische Natronlauge dagegen wird es beim Erwärmen leicht gelöst. Giesst man diese Lösung in Wasser, so bleibt sie klar, und auf Zusatz von Salzsäure entsteht eine voluminöse Fällung der Säure, welche sich bei sofortigem Zusatz von Natriumcarbonat wieder löst, nach kurzem Stehen aber nur noch theilweise darin löslich ist; nach dem Kochen mit Wasser ist die Säure wieder in das Lacton übergegangen. Die freie Säure konnte wegen dieser leichten Anhydrisirbarkeit nicht zur Analyse gebracht werden, dagegen wurde durch einen quantitativen Versuch die Menge Natronlauge festgestellt, welche zur Lösung des Lactons erforderlich ist.

0.85 g Lacton werden mit 0.7 g 10-procentiger Natronlauge und 10 ccm Alkohol bis zur Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, eingedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Es war alles in Lösung gegangen, und eine geringe Spur Säure rief sofort Trübung hervor: die Natronmenge war also zur Lösung gerade ausreichend gewesen. Theoretisch berechnen sich für 0.85 g $C_{32}H_{26}N_2O_4$ zu ihrer Ueberführung in $C_{32}H_{27}N_2O_5Na$ 0.677 g 10-procentiger Natronlauge.

Das so hergestellte Natriumsalz wurde in das Silbersalz übergeführt und dieses analysirt.

0.5366 g Sbst.: 0.089 g Ag.

$C_{32}H_{27}N_2O_5Ag$. Ber. Ag 17.21. Gef. Ag 16.59.

Mit rauchender Salzsäure im Rohr erhitzt, bleibt das Lacton bei 120—130° nach mehreren Stunden noch fast ganz unverändert, erst bei 160—170° wurde eine glatte Abspaltung der Benzoylgruppen erzielt. Der Rohrinhalt wird in Wasser gelöst und mit Natronlauge alkalisch gemacht, wodurch die Spaltungsbase als fast farblose, amorphe Masse abgeschieden wird. Die Lösung enthält benzoësaures Natrium.

Da die Base weder durch Behandeln mit Lösungsmitteln, noch durch Ueberführung in Salze — sie löst sich in sehr verdünnten Mineralsäuren in der Kälte ganz auf — gereinigt werden konnte, wurde sie in frisch gefälltem Zustande mit Benzoylchlorid und Natronlauge behandelt und das zunächst halbfest ausgeschiedene Benzoylproduct durch Auskochen mit Alkohol und darauf durch Lösen in Eisessig und Versetzen der erkalteten Lösung mit Wasser bis zur eben verschwindenden Trübung gereinigt. Das Benzoylproduct krystallisirt beim Stehen der essigsauren Lösung in kleinen, ganz schwach gefärbten Prismen, die bei 158° zu sintern beginnen und bei 174° unter heftigem Aufschäumen sich zersetzen.

0.1298 g Sbst.: 0.3782 g CO_2 [1]). — 0.1656 g Sbst.: 10.5 ccm N (16°, 748.5 mm).

$C_{25}H_{20}N_2O_2$. Ber. C 78.90, N 7.38.
Gef. » 79.47, » 7.25.

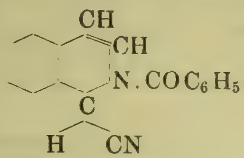
Kapitel II: Isochinolin.

Wenn man Isochinolin in derselben Weise, wie es beim Chinolin beschrieben wurde, mit Benzoylchlorid und Natronlauge behandelt, so findet eine Einwirkung der entstehenden Benzoësäure auf die Base nicht statt, sondern man erhält neben viel Benzoësäureanhydrid und Benzoësäure das angewandte Isochinolin unverändert zurück.

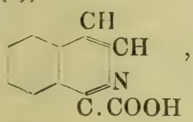
Ersetzt man die Natronlauge durch eine Cyankaliumlösung, so findet eine ganz analoge Reaction statt wie die beim Chinolin beschriebene; während aber dort bei Anwendung von 2 Molekulargewichten Benzoylchlorid auf 1 Molekulargewicht Chinolin fast die gesammte Menge der Base in Reaction tritt, konnte vom Isochinolin unter diesen Bedingungen nur etwa $^1/_3$ in das Reactionsproduct verwandelt werden. Da die aus dem Isochinolin entstehende Verbindung nicht wie das entsprechende Chinolinderivat in Aether ganz unlöslich ist, so musste die Aufarbeitung der Reactionsproducte in der weiter unten beschriebenen Weise abgeändert werden.

[1]) Die Wasserstoffbestimmung war in Folge eines Versehens zu hoch ausgefallen.

Der entstehende Körper ist isomer mit dem 1-Benzoyl-2-cyan-1.2-dihydrochinolin. Die Stelle des Eintritts der Cyangruppe konnte hier nicht in derselben einfachen Weise ermittelt werden wie bei dem Chinolinderivat, doch ist wohl kaum daran zu zweifeln, dass das Kohlenstoffatom 1 diese Gruppe aufgenommen hat, sodass wir dem aus Isochinolin entstehenden Körper die Formel



und die Bezeichnung 1-Cyan-2-benzoyl-1.2-dihydroisochinolin beizulegen haben. Diese Verbindung zeigt ein ganz analoges Verhalten wie der entsprechende Körper der Chinolinreihe. Rauchende Salzsäure spaltet sie in Benzaldehyd und ein Gemenge der Isochinolin-carbonsäure-(1),

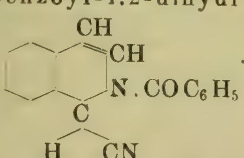


und ihres Amids. Daneben entstehen zwei schön krystallisirende Nebenproducte, welche jedoch wegen ihrer äusserst geringen Menge nicht näher untersucht werden konnten.

Die Isochinolincarbonsäure, welche man einfacher als Isochinaldinsäure bezeichnen könnte, zeigt in ihrem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit der Chinaldinsäure. Sie löst sich wie diese in Mineralsäuren, bildet ein schön krystallisirendes, nicht ganz leicht lösliches salzsaures Salz und zerfällt bei höherer Temperatur in Kohlensäure und Isochinolin.

Experimenteller Theil.

1-Cyan-2-benzoyl-1.2-dihydroisochinolin,



Darstellung: 15 g Isochinolin werden in 300 g einer 10-procentigen Cyankaliumlösung (4 Mol.-Gew. KCN) suspendirt und mit 33 g technischem Benzoylchlorid (2 Mol.-Gew.) in kleinen Portionen geschüttelt, wobei sich die Mischung anfangs vorübergehend gelbroth färbt. Man giesst nun die wässrige Lösung möglichst von dem dickflüssigen Reactionsproduct ab, schüttelt

dieses mit 10-procentiger Salzsäure gut durch, saugt den nunmehr fest gewordenen Niederschlag ab und wäscht mit Salzsäure nach. Aus der salzsauren Lösung lässt sich durch Alkalischmachen und Ausäthern das unveränderte Isochinolin zurückgewinnen. Das Reactionsproduct wird zur Entfernung des Benzoësäureanhydrids mit wenig Aether gewaschen, der Aether verdunstet und der auf Thon getrocknete Rückstand mehrmals mit Ligroïn ausgekocht, wobei noch eine kleine Menge des Reactionsproductes, welche mit in die ätherische Lösung übergegangen war, ungelöst zurückbleibt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus 96-procentigem Alkohol wurden 11.1 g Cyanbenzoyldihydroisochinolin gewonnen, entsprechend 36.7 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Das Cyanbenzoyldihydroisochinolin krystallisirt aus Alkohol in kleinen, farblosen Prismen vom Schmp. 125—126°. Durch längeres Kochen mit Alkohol wird es unter Entwickelung von Blausäuregeruch partiell zersetzt. Es löst sich sehr leicht in Benzol, Chloroform und Aceton schon in der Kälte, etwas schwerer in Eisessig; in heissem Methyl- und Aethyl-Alkohol löst es sich leicht, auch grössere Mengen Aether nehmen es ziemlich leicht auf. In Ligroïn und Benzin löst es sich schwer, kaum in Wasser.

0.1796 g Sbst.: 0.5154 g CO_2, 0.0806 g H_2O. — 0.1918 g Sbst.: 18.4 ccm N (15°, 748.5 mm).

$C_{17}H_{12}ON_2$. Ber. C 78.41, H 4.65, N 10.79.
Gef. » 78.26, » 5.02, » 11.01.

Zersetzung des Cyan-benzoyl-dihydroisochinolins durch rauchende Salzsäure.

Isochinaldinsäure, $C_9H_6N.COOH$ und *Isochinaldinsäure-amid*, $C_9H_6N.CO.NH_2$.

10 g feingepulvertes Cyanbenzoyldihydroisochinolin werden mit 100 ccm 36-procentiger Salzsäure übergossen und unter zeitweiligem Schütteln einen Tag lang stehen gelassen. Das Product löst sich dabei grösstentheils mit rothgelber Farbe auf. Man verdünnt nun mit 500 ccm Wasser, neutralisirt genau mit Natriumcarbonat und treibt den entstandenen Benzaldehyd mit Wasserdampf ab. In dem Kolbenrückstand ist ein rothbraunes, schmieriges Product suspendirt. Die davon abfiltrirte wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von Natriumcarbonat das Isochinaldinsäureamid in kleinen Nädelchen aus, der Rest lässt sich durch Einengen der Flüssigkeit gewinnen. Zur Isolirung der Isochinaldinsäure wird die wässrige Lösung mit Essigsäure angesäuert, zum Sieden erhitzt, mit Kupfersulfatlösung versetzt und weiter gekocht, bis das entstandene Kupfersalz sich von der klar gewordenen Flüssigkeit abscheidet. Das gut ausgewaschene Kupfersalz wird in heissem Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Lösung der Isochinaldinsäure zur Trockne verdampft.

Das Isochinaldinsäure-amid löst sich leicht in Chloroform und Aceton, ziemlich leicht in heissem Wasser sowie in Benzol und

Alkohol; in Aether ist es ziemlich schwer löslich, fast unlöslich in Ligroïn. Aus Benzol krystallisirt es in kleinen Nadeln vom Schmp. 168—169°.

0.209 g Sbst.: 0.5294 g CO_2, 0.097 g H_2O. — 0.1374 g Sbst.: 20.2 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{10}H_8ON_2$. Ber. C 69.71, H 4.68, N 16.31.
Gef. » 69.08, » 5.19, » 16.68.

Die Isochinaldinsäure löst sich ziemlich leicht in siedendem Wasser, schwer in kaltem; in Methylalkohol, Eisessig, Chloroform und Aceton ist sie schon in der Kälte leicht löslich, in kaltem Aethylalkohol löst sie sich ziemlich schwer, leicht dagegen in heissem. In Benzol ist sie auch beim Kochen ziemlich schwer löslich, sehr wenig in Ligroïn und Benzin. Aus Benzol krystallisirt sie in compacten, kleinen Kryställchen, welche bei 161° unter Zersetzung und Auftreten des Geruchs nach Isochinolin schmelzen.

Wenn es sich lediglich um die Gewinnung der Isochinaldinsäure selbst handelt, so ist es zweckmässig, die salzsaure Reactionsflüssigkeit ohne vorherige Neutralisation nach dem Verdünnen mit Wasser mit Wasserdampf zu behandeln und den Kolbenrückstand nach dem Filtriren zur Trockne zu verdampfen. Man erhält dann eine Krystallisation des salzsauren Salzes der Isochinaldinsäure, welche in Wasser gelöst und durch Zusatz von Natriumacetat und Kupfersulfat in das Kupfersalz der Isochinaldinsäure verwandelt werden kann.

Das Silbersalz und das Quecksilberoxydsalz der Isochinaldinsäure sind in kochendem Wasser leicht löslich; das Baryumsalz bildet kleine, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln.

0.2076 g Sbst.: 0.528 g CO_2, 0.0882 g H_2O. — 0.2436 g Sbst.: 17.8 ccm N (17°, 749 mm).

$C_{10}H_7O_2N$. Ber. C 69.33, H 4.08, N 8.11.
Gef. » 69.36, » 4.75, » 8.32.

Das nach der Behandlung mit Wasserdampf in der wässrigen Lösung der Chinaldinsäure und ihres Amids suspendirte Nebenproduct konnte durch mehrmaliges Lösen in heissem Methylalkohol, Behandeln der Lösung mit Thierkohle und Abdunsten des Lösungsmittels in der Kälte schliesslich in gelben Krystallen erhalten werden, aus welchen siedendes Benzin einen Theil herauslöste, während ein anderer Theil ungelöst blieb. Der ungelöste Theil krystallisirt aus wenig Methylalkohol in farblosen, harten, dicken Prismen vom Schmp. 151°, welche sich leicht in Benzol, Methyl- und Aethyl-Alkohol, ziemlich schwer in Benzin und Aether lösen.

0.0912 g Sbst.: 4 ccm N (17°, 744 mm).
Gef. N 4.96.

Vielleicht liegt in dieser Verbindung der Benzoïnester der Isochinaldinsäure vor (vergl. die erste Mittheilung). Der in Benzin gelöste Theil wird nach dem Verdunsten des Lösungsmittels auf Thon abgepresst und unter Zusatz von Thierkohle aus Methylalkohol, dann aus Benzin umkrystallisirt.

Er bildet schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 123—124°. Die Analyse stimmte auf die complicirte Formel

$$C_{34}H_{23}N_3O (= 3\,C_9H_6N + COC_6H_5).$$

0.087 g Sbst.: 0.2656 g CO_2, 0.039 g H_2O. — 0.155 g Sbst.: 11.8 ccm N (18°, 751 mm). — 0.1188 g Sbst.: 9.1 ccm N (18°, 745.5 mm).

$C_{34}H_{23}N_3O$. Ber. C 83.39, H 4.73, N 8.61.
Gef. » 83.26, » 5.01, » 8.65, 8.64.

Eine nähere Untersuchung dieser Verbindung konnte wegen der geringen Menge, in der sie entsteht, nicht ausgeführt werden.

Kapitel III. Benzthiazol.

Den Ausgangspunkt meiner Arbeiten über die Einwirkung von Benzoylchlorid und Alkali auf tertiäre Basen bildete ein Versuch, Benzoylchlorid mit Benzthiazol in Reaction zu bringen, um so zu einem Keton der Benzthiazolreihe, dem Benzthiazylphenylketon, zu gelangen. Bei diesem Versuche zeigte es sich nun, dass die beiden Substanzen schon bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken, wenn man der Luftfeuchtigkeit den Zutritt gestattet. Hierbei wird zwar stets ein grosser Theil des Benzthiazols als salzsaures Salz zurückgewonnen, ein anderer Theil davon aber verwandelt sich in ein Gemenge zweier Verbindungen, welche sich bei näherer Untersuchung als Dibenzoyl-*o*-amidothiophenol,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} S.COC_6H_5 \\ NH.COC_6H_5 \end{matrix},$$

und als Phenyl-benzthiazol,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} S \\ N \end{matrix} \gg C.C_6H_5,$$

zu erkennen gaben.

Besser als mit Benzoylchlorid und Wasser verläuft die Benzoylirung, wenn man sie nach Schotten-Baumann ausführt, also in derselben Weise verfährt, wie es in der ersten Mittheilung für das Chinolin angegeben ist.

Hierbei entsteht bei Anwendung von 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf 1 Mol.-Gew. Benzthiazol als Hauptproduct das Dibenzoyl-*o*-amidothiophenol in einer Ausbeute von etwa 40 pCt. der Theorie, daneben bildet sich eine kleine Menge Phenylbenzthiazol, und etwa 20 pCt. vom angewandten Benzthiazol konnten zurückgewonnen werden.

Wenn man die Formeln der entstandenen Reactionsproducte mit denjenigen des Benzthiazols vergleicht, so ergiebt sich, dass bei der Benzoylirung das im Benzthiazol zwischen dem Schwefel- und dem Stickstoff-Atom gelagerte Kohlenstoffatom herausgespalten wird. Dieses Kohlenstoffatom konnte in der Reactionsflüssigkeit als Ameisen-

säure — wenngleich nur qualitativ —, nachgewiesen werden. Daraus ergiebt sich nun folgende Anschauung über den Mechanismus der Reaction. Die aus dem Benzoylchlorid zunächst entstehende Benzoësäure wirkt im Entstehungszustande derart auf das Benzthiazol ein, dass sie den Thiazolring aufspaltet, indem sie sich an die Base addirt:

$$C_6H_4<{}^{S}_{N}\gg CH + {}^{O}_{HO}\gg C.C_6H_5$$
$$= C_6H_4<{}^{S.CHO}_{N:C(OH).C_6H_5} = C_6H_4<{}^{S.CHO}_{NH.COC_6H_5}.$$

Die so in erster Phase entstehende Verbindung, welche das Analogon des aus Chinolin und Benzoësäure entstehenden *o*-Benzoylamidozimmtaldehyds darstellt, lässt sich auffassen als ein Thioester der Ameisensäure. Sie zerfällt zunächst weiter in ihre Componenten: Ameisensäure und *o*-Benzoylamidothiophenol:

$$C_6H_4<{}^{S.CHO}_{NH.COC_6H_5} + H_2O = C_6H_4<{}^{SH}_{NH.COC_6H_5} + H.COOH.$$

Das *o*-Benzoylamidothiophenol ist, wie weiter unten gezeigt werden wird, eine sehr unbeständige Verbindung, welche äusserst leicht in Wasser und Phenylbenzthiazol zerfällt:

$$C_6H_4<{}^{SH}_{N}\gg \overset{OH}{C}.C_6H_5 = H_2O + C_6H_4<{}^{S}_{N}\gg C.C_6H_5.$$

Dieser Vorgang findet aber im vorliegenden Falle nur in geringem Umfang statt; die Hauptmenge des Benzoylamidothiophenols dagegen wird durch das im Ueberschuss vorhandene Benzoylchlorid in Dibenzoyl-*o*-amidothiophenol verwandelt.

Diese Erscheinungen bilden das vollkommenste Analogon zu denjenigen Vorgängen, welche sich nach den Untersuchungen von Bamberger und Berlé[1]) bei der Behandlung des Benzimidazols mit Benzoylchlorid und Natronlauge abspielen.

Wenn man das Dibenzoyl-*o*-amidothiophenol mit wässriger Natronlauge kocht, so geht es nach einiger Zeit in Lösung. Diese Lösung liefert beim Schütteln mit Benzoylchlorid wieder die Dibenzoylverbindung zurück und enthält mithin das Natriumsalz des *o*-Benzoylamidothiophenols, $C_6H_4<{}^{SNa}_{NH.COC_6H_5}$, welches durch einseitige Entbenzoylirung aus der Dibenzoylverbindung entstanden ist. Versucht man nun, aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern das freie Benzoylamidothiophenol abzuscheiden, so erhält man statt dieser Verbindung ein in Alkalien nicht mehr lösliches Product, welches sich als

[1]) Ann. d. Chem. 273, 342 [1893].

identisch mit dem bekannten Phenylbenzthiazol[1]) erwies und welches nach der oben gegebenen Gleichung aus dem Benzoylamidothiophenol durch Wasserabspaltung entstanden ist.

Setzt man das Kochen des Dibenzoylamidothiophenols mit Natronlauge nach der Lösung noch längere Zeit fort, so wird auch die am Stickstoff haftende Benzoylgruppe abgespalten, und es entsteht das Natriumsalz des *o*-Amidothiophenols. Durch Ansäuern der Lösung und Versetzen mit Eisenchloridlösung wurde daraus das Diamidodiphenyldisulfid gewonnen. Diese Zersetzung verläuft quantitativ.

Es wurde auch versucht, durch Behandeln des Benzthiazols mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Cyankaliumlösung zu einer analogen Verbindung zu gelangen, wie wir sie bei dieser Reaction in der Chinolin- und Isochinolin-Reihe kennen gelernt haben, doch war der Verlauf immer nur derselbe wie bei der Benzoylirung bei Gegenwart von Wasser oder Natronlauge; eine Einführung der Cyangruppe ohne Aufspaltung des Benzthiazolringes gelang nicht.

Experimenteller Theil.

Das zu meinen Versuchen erforderliche Benzthiazol wurde aus dem Natriumsalz der Benzthiazolcarbonsäure durch Kochen mit verdünnter Salzsäure dargestellt. Das benzthiazolcarbonsaure Natrium gewann ich nach dem früher[2]) von mir angegebenen Verfahren durch Oxydation von thiooxanilsaurem Natrium mit Ferricyankalium.

Darstellung von Benzthiazol: Je 30 g benzthiazolcarbonsaures Natrium werden mit 60 g 10 procentiger Salzsäure und 100 g Wasser am Rückflusskühler gekocht, bis das Salz vollkommen verschwunden ist und sich an seiner Stelle ein hellgelbes Oel abgeschieden hat. Man macht nun alkalisch, äthert drei Mal aus, trocknet die Aetherlösung mit Chlorcalcium, treibt den Aether ab und reinigt das Benzthiazol durch fractionirte Destillation. Ausbeute 18 g = 90 pCt. der Theorie. Sdp. 229—231°.

Benzoylirung des Benzthiazols: 20 g Benzthiazol werden in 40 ccm 10-procentiger Natronlauge und 140 ccm Wasser suspendirt und in kleinen Portionen unter jedesmaligem Schütteln bis zum Verschwinden des Chloridgeruchs 42 g Benzoylchlorid zugesetzt. Gleichzeitig giebt man allmählich 120 ccm 10-procentiger Natronlauge zu, sodass die Reaction stets alkalisch ist. Die Mischung färbt sich anfangs vorübergehend gelb. Die am Ende der Reaction ausgeschiedene halbfeste Masse wird zunächst mit verdünnter Salzsäure durchgearbeitet, um das unveränderte Benzthiazol zu lösen. Die salzsaure Lösung wird mit der alkalischen Benzoylirungsflüssigkeit vereinigt, alkalisch gemacht und ausgeäthert. Zurückgewonnen wurden 3.8 g Benzthiazol. Das Reactionsproduct wird mehrmals mit Aether durchgearbeitet, filtrirt und mit Aether nachgewaschen. Dabei bleibt die Hauptmenge des Dibenzoyl-

[1]) A. W. Hofmann, diese Berichte 12, 2360 [1879].

[2]) Diese Berichte 37, 3731 [1904].

amidothiophenols ungelöst. Der Aetherrückstand wird kurze Zeit mit Natronlauge gekocht, der beim Erkalten erstarrende Rückstand wieder mit etwas Aether behandelt und so der Rest der Dibenzoylverbindung gewonnen. Die Natronlösung scheidet beim Ansäuern neben Benzoësäure etwas Phenylbenzthiazol ab, welches durch Digeriren mit Natriumcarbonatlösung für sich erhalten wird. Diese kleine Menge Phenylbenzthiazol ist durch Zersetzung der Dibenzoylverbindung durch die Natronlauge entstanden. Das direct gebildete Phenylbenzthiazol befindet sich in dem ätherischen Auszug von der letzten Portion der Dibenzoylverbindung. Man vereinigt nun die beiden Portionen der Dibenzoylverbindung, krystallisirt sie aus viel Alkohol um und erhält 17.5 g reines Dibenzoylamidothiophenol. Das Phenylbenzthiazol reinigt man durch Aufnehmen in rauchender Salzsäure, Fällen der durch Glaswolle filtrirten Lösung mit Wasser und mehrmaliges Umkrystallisiren aus wenig Alkohol.

Zum Nachweise der Ameisensäure wird die alkalische Benzoylirungs-Flüssigkeit angesäuert, die Benzoësäure abfiltrirt. wieder alkalisch gemacht, auf ein kleines Volum eingedampft, dann nach abermaligem Ansäuern und Abfiltriren der Benzoësäure mit Natriumcarbonat neutralisirt, Oxalsäure zugesetzt und die Ameisensäure mit Wasserdampf abgetrieben. Das Destillat zeigt nun die reducirenden Eigenschaften der Ameisensäure: Abscheidung von Silber aus Silbernitratlösung, Reduction von Quecksilberchlorid zu Quecksilberchlorür, Fällung von Bleiformiat aus einer Bleiacetatlösung. Zu einer quantitativen Bestimmung reichte jedoch die Menge der erhaltenen Ameisensäure nicht aus.

Dibenzoyl-o-amidothiophenol, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup S.COC_6H_5 \\ \diagdown NH.COC_6H_5 \end{matrix}$.

Das Dibenzoylamidothiophenol löst sich leicht in Chloroform schon in der Kälte, in Alkohol, Eisessig und Aceton löst es sich in der Hitze leicht, schwerer in Aether und in siedendem Benzol. Von Benzin und Ligroïn wird es sehr schwer aufgenommen. Es krystallisirt aus Alkohol in dünnen Stäbchen vom Schmp. 154—155°.

0.1414 g Sbst : 0.3798 g CO_2, 0.0648 g H_2O. — 0.2654 g Sbst.: 10.5 ccm N (12°, 757 mm). — 0.2704 g Sbst.: 10.3 ccm N (12°, 750.5 mm). — 0.2336 g Sbst.: 0.1643 g $BaSO_4$. — 0.347 g Sbst.: 0.2427 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{15}O_2NS$.	Ber. C 72.03,	H 4.53,	N 4.21,		S 9.62.
	Gef. » 71.73,	» 5.02,	» 4.66,	4.45[1]),	» 9.66, 9.60[1]).

μ-Phenyl-benzthiazol, $C_6H_4 \begin{matrix} S \\ \lessgtr \\ N \end{matrix} C.C_6H_5$.

Das aus dem Benzthiazol durch directe Benzoylirung erhaltene Phenylbenzthiazol zeigte alle Eigenschaften des zuerst von Hofmann (loc. cit.) aus Benzanilid und Schwefel dargestellten Körpers. Hofmann giebt den Schmelzpunkt seiner Verbindung zu 115° an, Jacob-

[1]) Analyse der bei Gegenwart von Cyankaliumlösung dargestellten Substanz.

son[1]) fand 114°. Die von mir dargestellte Verbindung schmolz sowohl für sich als auch im Gemisch mit dem nach Hofmann's Methode gewonnenen Product bei 114°.

0.1992 g Sbst.: 0.5396 g CO_2, 0.082 g H_2O. — 0.2474 g Sbst.: 14.6 ccm N (12°, 750.5 mm). — 0.2796 g Sbst.: 0.3118 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_9NS$. Ber. C 73.88, H 4.29, N 6.65, S 15.18.
Gef. » 73.88, » 4.60, » 6.89, » 15.31.

Zur Darstellung des Phenylbenzthiazols aus Dibenzoylamidothiophenol wird dieses mit überschüssiger 10-procentiger Natronlauge gekocht, bis alles gelöst ist, darauf die erkaltete Lösung mit Salzäure angesäuert, der Niederschlag abfiltrirt, mit Natriumcarbonatlösung digerirt, um die Benzoësäure heraus zu lösen, und das Ungelöste aus Alkohol umkrystallisirt. Die so gewonnene Verbindung erwies sich in allen Stücken als identisch mit Phenylbenzthiazol.

o, o'-Diamido-diphenyldisulfid, $NH_2.C_6H_4.S.S.C_6H_4.NH_2$.

Darstellung: 5 g Dibenzoylamidothiophenol werden mit 100 ccm 10-procentiger Natronlauge 4—5 Stunden am Rückflusskühler gekocht, die Lösung unter Luftabschluss erkalten gelassen, dann mit Salzsäure angesäuert, die ausgefallene Benzoësäure rasch abgesaugt und das Filtrat mit Eisenchloridlösung versetzt, bis die Flüssigkeit stark gelb gefärbt bleibt. Man giebt nun concentrirte Salzsäure zu und erhält eine krystallinische Abscheidung des in starker Salzsäure sehr schwer löslichen salzsauren Salzes des Diamidodiphenyldisulfids. Löst man dieses Salz unter Zusatz von Natronlauge in siedendem Alkohol, so krystallisiren beim Erkalten die grossen, hellgelben Blätter des Diamidodiphenyldisulfids aus. Erhalten wurden unter Benutzung der Mutterlaugen 1.5 g Disulfid, entsprechend 80 pCt. der Theorie, und 3.4 g Benzoësäure, entsprechend 93 pCt. der Theorie.

Das Disulfid schmolz bei 93° und zeigte die von Hofmann[2]) für die Verbindung angegebenen Eigenschaften.

0.1924 g Sbst.: 0.3576 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{12}N_2S_2$. Ber. S 25.82. Gef. S 25.52.

Kapitel IV. Pyridin.

Versetzt man eine wässrige Lösung von Pyridin mit Benzoylchlorid und schüttelt, so scheidet sich momentan Benzoësäureanhydrid ab. Es wurden nun Versuche angestellt, durch Aenderung der Bedingungen eine Einwirkung des Benzoylchlorids zu erzielen, doch wurde stets nur dasselbe Resultat erhalten. Auch bei Gegenwart von Cyankaliumlösung konnte das angestrebte Ziel nicht erreicht werden. Allerdings deutete eine dabei auftretende Färbung des Gemisches

[1]) Diese Berichte 19, 1069 [1886].
[2]) Diese Berichte 12, 2364 [1879].

darauf hin, dass eine wenn auch nur geringe Einwirkung stattfand, doch konnte das entstandene dunkelfarbige Product wegen seiner geringen Menge und seiner Zersetzlichkeit nicht näher untersucht werden.

Kapitel V. Acridin.

Es war von vornherein zu erwarten, dass das Acridin mit Benzoylchlorid und Natronlauge nicht reagiren würde, da, wie es den Anschein hat, die zwischen Benzoylchlorid, Natronlauge und tertiären cyclischen Basen verlaufende Reaction stets mit einer Aufspaltung des stickstoffhaltigen Ringes verbunden ist (vergl. Chinolin und Benzthiazol) und eine solche Aufspaltung beim Acridin, dessen Stickstoff ebenso wie das mittlere Kohlenstoffatom beiderseits an Benzolkerne gebunden ist, jedenfalls nur sehr schwer eintritt. Dementsprechend lieferte die Behandlung des Acridins mit Benzoylchlorid und Natronlauge neben den Zersetzungsproducten des Chlorids nur unverändertes Acridin zurück.

Da die Einwirkung von Benzoylchlorid und Cyankaliumlösung beim Chinolin in recht glatter Reaction zu einem Körper führt, welcher ein Additionsproduct von Chinolin mit der Benzoyl- und der Cyan-Gruppe darstellt, so durfte man hoffen, dass eine ähnliche Verbindung auch aus dem Acridin entstehen würde, da dessen mittleres Kohlenstoffatom ähnliche nahe Beziehungen zum Stickstoffatom aufweist, wie das α-Kohlenstoffatom des Chinolinringes, und da ferner eine Ringspaltung bei dieser Reaction nicht erforderlich ist. Der Versuch zeigte indessen auch hier die Unfähigkeit des Benzoylchlorids, mit der Base zu reagiren.

Auch bei dieser Arbeit hatte ich mich wieder der werthvollen Hülfe von Hrn. Dr. Unverzagt zu erfreuen.

---

591. Otto Fischer und Eduard Hepp: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Aposafranone.

(Eingegangen am 7. October 1905.)

Vor kurzem[1]) haben die HH. Kehrmann und de Gottrau durch Synthese den Nachweis geführt, dass das von uns durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Naphtophenoxazon[2]) gewonnene Oxim die isomere Formel eines Amino-naphtophenoxazons besitzt. Sie nehmen an, dass das Hydroxylamin »amidirend« wirke und nicht oximirend.

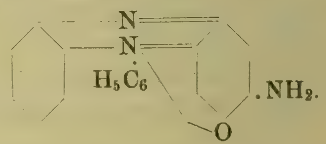
[1]) Diese Berichte 38, 2574 [1905]. [2]) Diese Berichte 36, 1807 [1903].

Da wir bezüglich der von uns früher beschriebenen, aus Aposafranon, Isorosindon und *ms*-Aethylisorosindon mit Hydroxylamin dargestellten Oxime auf anderem Wege zu derselben Ansicht gelangt sind, nämlich dass diese Producte keine Oxime, sondern die isomeren Amino-aposafranone sind, so wollen wir hier einen Theil unserer Versuche kurz mittheilen.

Ob aber die Ansicht richtig ist, dass das Hydroxylamin in diesen Fällen lediglich amidirend wirkt, lassen wir dahingestellt; jedenfalls wirkt Hydroxylamin hier unter Bedingungen, unter denen Ammoniak nicht oder nur viel schwieriger in Reaction tritt. Besonders auffällig ist dies z. B. bei der Einwirkung der beiden Basen auf Aposafranon.

Je 2 g Aposafranon wurden in 30 ccm Alkohol durch Erhitzen auf 70° zur Lösung gebracht, darauf beide Portionen mit 8 g Kalihydrat in concentrirter, wässriger Lösung versetzt und nun zu der einen Lösung 8 g Hydroxylaminsalz, zu der anderen dieselbe Menge Salmiak zugefügt — beide Salze in concentrirter Lösung in Wasser. Während der mit Hydroxylamin versetzte Theil sofort reagirt, wie der Farbenumschlag nach gelb beweist, blieb die andere Lösung auch beim stundenlangen Erhitzen auf 70°, ja auch dann meist noch unverändert, als gleichzeitig durch die heisse Lösung Ammoniakgas durchgeleitet wurde. Dies spricht für eine specifische Wirkung des Hydroxylamins.

Erst wenn man die Aposafranone mit Ammoniak in concentrirter Lösung unter Druck bei höherer Temperatur erhitzt, gelangt man zu einigermaassen glatten Resultaten.

Amino-aposafranon, 

Dieses früher[1]) als Aposafranonoxim bezeichnete Product wurde in folgender Weise gewonnen. 2 g Aposafranon, 2 g Chlorammonium, 15 ccm concentrirtes, alkoholisches Ammoniak wurden 5 Stunden unter Druck auf 140° erhitzt. Die anfangs fuchsinfarbene Lösung war nun orangegelb geworden und gab mit Wasser eine rothe Fällung. Aus Alkohol krystallisirte der Körper in schönen, dunkelrothen, grünlich schimmernden Spiessen, die sich in concentrirter Schwefelsäure dichroïtisch (im auffallenden Lichte grün, im durchfallenden schmutzigroth) lösten, ebenso in concentrirter Salzsäure. Auch zeigte ein Vergleich mit dem früheren Präparat (aus Hydroxylamin und Aposafranon) vollständige Uebereinstimmung.

---

[1]) Diese Berichte 33, 1489 [1900]; Zeitschrift für Farben- und Textil-Chemie 1902, I, 2.

0.113 g Sbst.: 14.5 ccm N (16°, 731 mm).

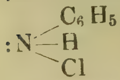
$C_{18}H_{13}N_3O$. Ber. N 14.6. Gef. N 14.4.

Dass hier thatsächlich Aminoaposafranon vorliegt, ergab sich auch daraus, dass sowohl die mit Ammoniak, wie die mit Hydroxylamin gewonnenen Substanzen beim zweistündigen Erhitzen mit 75-procentiger Schwefelsäure dasselbe Spaltungsproduct, nämlich Oxyaposafranon, bildeten. Die schwefelsaure, grüne Lösung war nach dieser Zeit schmutzigroth geworden, und beim Verdünnen mit Wasser blieb der grösste Theil der Reactionsproducte mit orangerother Farbe gelöst. Die Isolirung des Oxykörpers geschah durch Auskochen mit schwach alkalischem Wasser und Fällen des Filtrats mit Essigsäure, wobei rothgelbe Flocken ausfielen; diese wurden nach und nach krystallinisch. Aus Benzolalkohol gewann man schöne, orangerothe Nadeln, welche sich auch mit dieser Farbe in concentrirter Schwefelsäure lösten. Die Substanz erwies sich als identisch mit dem Einwirkungsproduct von Kalilauge auf Aposafranon, sowie mit dem Spaltungsproduct des Anilinoaposafranons mit starker Schwefelsäure[1]); ihr Methyläther schmolz bei 247°. Durch diese Ueberführung ist aber bewiesen, dass das Aminoaposafranon die Aminogruppe in *o*-Stellung zum Sauerstoff enthält.

Auf dieselbe Weise wurde der Nachweis erbracht, dass das sogen. Isorosindonoxim mit einem Aminoisorosindon identisch ist; es ist nur hier zweckmässig, an Stelle von alkoholischem, wässriges Ammoniak anzuwenden. Der Körper soll gelegentlich beschrieben werden.

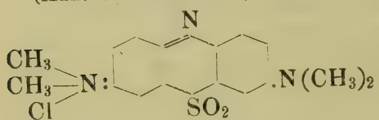
Anmerkung. Auf die Bemerkungen von Hrn. Kehrmann haben wir Folgendes zu erwidern. Im vorletzten Hefte dieser Berichte (S. 2577) hat Hr. Kehrmann den Nachweis gebracht, dass die *o*-Chinontheorie der Safranine die blaue Farbe der Diarylsafranine voraussetzen lässt. Daran hatte wohl niemand gezweifelt, nachdem auch wir — entgegen der Behauptung von Hrn. Kehrmann — die Zusammengehörigkeit von Safraninen und Indazinen oft genug betont hatten. In garkeinem Zusammenhang damit steht aber die von uns (l. c.) besprochene Frage, ob nicht aus der Bildungsweise der parachinoïden blauen Fluorindine der Schluss gezogen werden kann, dass die unter ähnlichen Bedingungen entstehenden, ebenfalls blauen Induline (oder Arylidosafranine, denn nur diese Definition der Induline können wir noch gelten lassen — vergl. z. B. diese Berichte 28, 2289 [1895]) ebenfalls parachinoïd sein müssen. Auf diese Frage ist Hr. Kehrmann die Antwort schuldig geblieben. Wenn er nun S. 2960 behauptet, Körper mit der Gruppe $:N{<}^{R}_{Cl}{-}R'$ würden nur in der Phantasie der Chemiker existiren, so genügt es wohl, auf das im

[1]) Diese Berichte 28, 2287 [1895]; 29, 365 [1896].

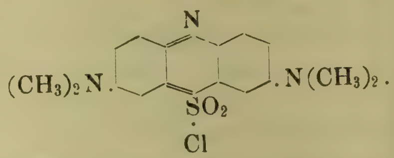
Gegensatz zum Diphenylamin verhältnissmässig stark basische Azophenin hinzuweisen, in dessen salzsaurem Salz zweifellos die Gruppe  anzunehmen ist. Auf den Parallelismus der Eigenschaften von Safraninen, Thioninen und Oxazinen ist schon wiederholt — auch von Hrn. Kehrmann — aufmerksam gemacht worden. Die Unterschiede dürfen aber nicht vergessen werden, und will man mit Hrn. Kehrmann im Methylenblau 4-werthigen Schwefel annehmen, so muss der Schwefel im Methylenazur 8-werthig sein.

Methylenazur

nach Bernthsen (Ann. d. Chem. 230, 179):



nach Kehrmann:



Hier versagt demnach die Azthioniumtheorie.

---

592. E. Wedekind und E. Fröhlich: Ueber die Spaltung der Propyl-benzyl-phenyl-methyl-ammoniumbase in ihre optischen Antipoden.

[XX. Mittheilung[1]) über das fünfwerthige Stickstoffatom.]

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.)

(Eingeg. am 1. Oktober 1905; mitgeth. i. d. Sitzung v. Hrn. W. Marckwald.)

Versuche, auch andere asymmetrische Ammoniumbasen als das α-Benzyl-allyl-phenyl-methyl-ammoniumhydroxyd[2]) zu activiren, und dadurch den Zusammenhang zwischen molekularer Asymmetrie und optischem Drehungsvermögen in der Reihe des fünfwerthigen Stickstoffs sicherzustellen, sind neuerdings von Erfolg begleitet gewesen.

---

[1]) Frühere Mittheilungen, s. diese Berichte 32, 511 ff., 517 ff., 1408 ff., 3561 ff. [1899]; 34, 3898 ff. [1901]; 35, 178 ff., 766 ff., 1075 ff., 3580 ff., 3907 ff. [1902]; 36, 1158 ff., 1163 ff., 3791 ff., 3796 ff. [1903]; 37, 2712 ff., 3894 ff. [1904]; 38, 436 ff., 1838 ff. [1905]; vergl. auch E. Wedekind, Ann. d. Chem. 318, 90 ff. [1901] u. Zeitschr. für physikal. Chem. 45, 235 ff. [1903].

[2]) Vergl. W. J. Pope u. Peachey, Journ. chem. Soc. 77, 1127 [1899]; Pope und Harwey, ibid. 79, 828 [1901] und E. Wedekind, Zeitschr. für physikal. Chem. 45, 235 [1903].

Vor einiger Zeit wurde schon mitgetheilt[1]), dass es uns gelungen sei, das Aethyl-methyl-phenyl-benzyl-ammonium durch Krystallisation des *d*-Camphersulfonates aus Methylformiat zu activiren (die Moleculardrehung des Ammoniumions $(C_2H_5)(CH_3)(C_6H_5)(C_7H_7)N$. berechnete sich aus derjenigen des Camphersulfonates zu ca. + 17°); mit Rücksicht auf die kurz zuvor veröffentlichte Arbeit von H. O. Jones[2]) über denselben Gegenstand haben wir dann auf die Weiterführung unserer Versuche mit dem genannten Salz[3]) verzichtet. Gelegentlich der Jahresversammlung der British Association for the advancement of science zu Cambridge[4]) hat sich Hr. Jones mit dem Einen von uns zur Vermeidung weiterer Collisionen dahin verständigt, dass uns von Homologen der erwähnten asymm. Base das Studium des entsprechenden Propyl- und Isobutyl-Ammoniums vorbehalten bleiben sollte. Nachdem Miss M. B. Thomas und H. O. Jones inzwischen einen vorläufigen Bericht über ihre Versuche mit der Isopropyl- und Isoamyl-Base, die sie sich neben der Butylbase reservirten, veröffentlicht haben[5]), theilen wir im Folgenden das Ergebniss unserer Spaltungsversuche mit dem Propyl-methyl-phenyl-benzyl-ammoniumhydroxyd mit.

Die Darstellung des Propyl-methyl-phenyl-benzyl-ammoniumjodides gelang sowohl durch Combination von Methylpropylanilin mit Benzyljodid, als durch Addition von Propyljodid an Methylbenzylanilin; während aber die erstgenannte Reaction sich spontan bei Zimmertemperatur unter Wärmeentbindung vollzieht, erfordert die zweite Erhitzen auf 100° unter Druck und bleibt auch dann unvollständig. Ein Unterschied in den Eigenschaften der beiden Combinationsproducte liess sich nicht feststellen; eine inactive Isomerie scheint also auch in diesem Falle nicht zu bestehen. Der dritte Weg — Addition von Methyljodid an Propylbenzylanilin — wurde wegen seiner Aussichtslosigkeit nicht eingeschlagen.

Die Spaltung wurde zunächst durch fractionirte Krystallisation des wohlcharakterisirten *d*-Camphersulfonates versucht; da wir mit Aceton-Essigester als Lösungsmittel trotz vieler Bemühungen nicht zum

[1]) Vergl. diese Berichte 37, 2727 [1904] und Verhandlungen d. Gesellschaft deutscher Naturforscher und Aerzte **1904**, II, 1. 83 (Breslauer Versammlung).

[2]) Journ. chem. Soc. **85**, 223 ff. [1904].

[3]) Hiergegen sind noch Spaltungsversuche mit dem *d*-Bromcamphersulfonat mit Rücksicht auf die geringe bisher erzielte Molekulardrehung des basischen Ions im Gange.

[4]) Vergl. Chemiker-Zeitung **28**, 839—841 [1904].

[5]) Proc. Cambridge Philos. Soc. **13**, 33—34 [1905].

Ziele kamen (die Molekulardrehung der einzelnen Fractionen blieb constant), wandten wir uns dem Ameisensäuremethylester zu, der uns schon bei Versuchen mit der Aethyl-methyl-phenyl-benzyl-ammoniumbase gute Dienste geleistet hatte. Unter Vermeidung von jeder Temperaturerhöhung erhielten wir thatsächlich eine schwerer lösliche Fraction, die eine Molekulardrehung von + 62.6° zeigte; ein höherer Drehwerth konnte durch weiteres Umkrystallisiren zunächst nicht beobachtet werden. Da die Molekulardrehung des *d*-Camphersulfosäure-Ions + 51.7° beträgt, so musste dem asymm. Ammonium-Ion eine Molekularrotation von etwa 11° zukommen; das aus der genannten Fraction gewonnene active Jodid zeigte in alkoholischer Lösung eine molekulare Drehung von + 11.8°. Spätere Versuche lehrten uns, dass wir diesen Erfolg nur einem Zufall zu verdanken hatten, und dass es sehr schwer ist, die günstigen Versuchsbedingungen zu ermitteln. Da die gefundene höchste Drehung auch im Vergleich mit den von Thomas und Jones in der Isopropyl- und Amyl-Reihe erzielten Werthen auffallend klein war, so wurden die ferneren Spaltungsversuche mit dem *d*-Bromcamphersulfonat durchgeführt. Von diesem krystallisirte ohne weiteres nur die Hälfte aus, während der andere Theil syrupös war und blieb, ein Zeichen, dass die erhoffte Spaltung eingetreten war. Der schwerlösliche Theil zeigt eine sehr schwache Rechtsdrehung, woraus hervorging, dass in diesem Fall die Links-Ammoniumbase als Bromcamphersulfonat ausgeschieden war. Durch weiteres Krystallisiren schlug die Drehung nach links um und erreichte mit der specifischen Rotation $[\alpha]_D = -2.7^0$ einen constanten Werth. Mit Hülfe der bekannten Molekularrotation des *d*-Bromcamphersulfosäure-Ions (+ 270°) berechnet sich hieraus für das active Kation $.N(C_3H_7)(CH_3)(C_6H_5)(C_7H_7)$ eine Molekulardrehung von −285°. Das aus dem *d*-Bromcamphersulfonat der *l*-Base gewonnene Jodid zeigte eine specifische Drehung von −96.5° und eine Molekularrotation von −354°. Dieser Werth ist viel höher, als sich voraussehen liess; man wird diese Unstimmigkeit jedenfalls auf den Einfluss der Lösungsmittel — einerseits Wasser, andererseits Alkohol — zurückzuführen haben. Das leichter lösliche Bromcamphersulfonat lieferte mit Jodkalium das Rechts-Jodid der Propyl-methyl-phenyl-benzyl-ammoniumbase; da Ersteres nicht weiter gereinigt werden konnte[1]), so blieb auch der Drehwerth des Letzteren hinter dem des Links-Jodides etwas zurück. Immerhin liegt hier ein Fall von auffallend glatter Spaltung in die beiden Antipoden vor, wie er bisher in der Reihe des asymmetrischen Stickstoffs nur bei dem Allyl-methyl-phenyl-benzyl-ammonium beobachtet

[1]) Dasselbe wird wohl geringe Mengen des *l*-Ammonium-*d*-Bromcamphersulfonates enthalten haben.

worden ist. Bemerkenswerth ist ferner das grosse Drehungsvermögen ($[M]_D = -354^0$) des asymmetrischen Jodides, namentlich im Vergleich mit der unbedeutenden Molekularrotation des ihm so nahe stehenden Aethyl-methyl-phenyl-benzyl-ammoniumjodides[1]) ($[M]_D = 29^0$). Thomas und Jones[2]) haben bei der Isopropyl- und Isoamyl Base ebenfalls sehr grosse Drehwerthe (bis zu -508^0) beobachtet; andererseits hat die ungesättigte Allylbase wiederum ein kleineres Drehungsvermögen ($[M]_D = +192^0$). Von irgend einer Regelmässigkeit oder Abhängigkeit der Rotationsgrösse von den verschiedenen Radicalen ist also nicht die Rede; wir werden hierauf noch gelegentlich einer weiteren Mittheilung zurückkommen, in der wir über die inzwischen ebenfalls geglückte Spaltung der Isobutylbase zu berichten gedenken.

Was den Schmelz- bezw. Zersetzungs-Punkt der activen Jodide betrifft, so liegt derselbe demjenigen des inactiven Salzes so nahe, dass an ihrer Identität kaum gezweifelt werden kann; es ist daher anzunehmen, dass das inactive Salz nicht eine echt racemische Verbindung ist, sondern ein molekulares Gemenge der beiden Antipoden.

Endlich ist noch zu erwähnen, dass das active Propyl-methyl-phenyl-benzyl-ammoniumjodid, wie die bisher bekannt gewordenen activen *asymm.* Ammoniumjodide der Autoracemisation fähig ist, und zwar ebenfalls nur in Chloroform-Lösung; Sonnenlicht beschleunigt den Vorgang ausserordentlich. Alkoholische Lösungen sind dagegen von relativ grosser Beständigkeit. Sehr eigenartig ist die Thatsache, dass das *d*-Bromcamphersulfonat, das denselben activen basischen Rest enthält und ebenfalls in Chloroform leicht löslich ist, nicht die geringste Selbstracemisation erleidet, selbst nach stundenlangem Stehen im Sonnenlichte. Man hat den Eindruck, dass die Natur des Anions einen Einfluss auf die innere Beständigkeit des activen Kations hat. Wir gedenken, diese Erscheinung weiter zu verfolgen.

Als Ursache der Autoracemisation wurde bis vor einiger Zeit die Dissociation in Tertiärbase und Alkyljodid angesehen[3]); eine solche wurde aber nur bei der Siedetemperatur des Chloroforms nachgewiesen. Bei gewöhnlicher Temperatur haben derartige Ammoniumjodide in Chloroformlösung hingegen normales Molekelgewicht, wie sich neuerdings mit Hülfe der mikroskopischen Molekulargewichtsbestimmungsmethode ergeben hat[4]). Die Deutung des Mechanismus

[1]) Vergl. Journ. chem. Soc. 85, 223 [1904].

[2]) Proc. Cambridge Philos. Soc. 13, 33 [1905].

[3]) Vergl. Pope und Harwey, Journ. chem. Soc. 79, 831 [1901] und Wedekind, Zeitschr. f. physik. Chem. 45, 242 [1903].

[4]) Vergl. Journ. chem. Soc. 85, 230 [1904] und diese Berichte 37, 1754 [1904].

der Selbstracemisation erscheint dadurch zunächst schwieriger; nichtsdestoweniger kann man bei der Annahme einer Dissociation bleiben, wenn man zu der Vorstellung greift, dass der momentane Betrag dieser Dissociation (bei Zimmertemperatur) so gering ist, dass er sich der Messung mit unseren Hülfsmitteln entzieht. Dieser kleine Antheil würde bei der Wiedervereinigung racemisches Salz liefern; im nächsten Moment wird wieder ein winziger Theil des activen Salzes dissociirt und racemisirt u. s. w., bis die gesammte Menge umgewandelt ist. Das Molekelgewicht kann trotzdem annähernd normal gefunden werden. Die Geschwindigkeit der Umwandelung bezw. der Betrag der in der Zeiteinheit dissociirten Menge wird abhängig sein von der Stärke und Dauer der Belichtung bezw. von der Temperatur. Wir hoffen, durch Messung der Geschwindigkeit der Autoracemisation unter verschiedenen Bedingungen einen Beitrag zur Klärung dieses interessanten Problems liefern zu können.

Experimentelles.

Methyl-propyl-phenyl-benzyl-ammoniumjodid.

a) Methyl-propyl-anilin + Benzyljodid.

In 35 g Methylpropylanilin[1]) wurden 51 g frisch dargestelltes Benzyljodid aufgelöst; die Wärmetönung bei der Vereinigung der Componenten ist so stark, dass mit kaltem Wasser gekühlt werden muss. Nach 24 Stunden ist das Ganze zu einer festen krystallinischen Masse erstarrt, die nach dem Zerreiben mit Aceton und Aether gewaschen und aus Alkohol-Aether umkrystallisirt wird. Man erhält so flache, sechsseitige Tafeln, die bei 140° gelb werden und gegen 147° unter Zersetzung schmelzen.

0.3416 g Sbst.: 12.0 ccm N (20°, 732 mm). — 0.4763 g Sbst.: 0.3014 g AgJ.

$C_{17}H_{22}NJ$. Ber. N 3.81, J 37.62.
Gef. » 3.95, » 37.20.

Das asymmetrische Jodid ist löslich in Chloroform und Eisessig, sowie in warmem Alkohol und Wasser, schwer löslich in Benzol, Aceton, Essigester, Ligroïn und Aether.

b) Methyl-benzyl-anilin + Propyljodid.

Mischungen von äquimolekularen Mengen Methylbenzylanilin und Propyljodid reagiren bei Zimmertemperatur nicht mit einander, auch bei längerem Stehen nicht. Erwärmt man hingegen das Gemenge ca. 10 Stunden im Einschmelzrohr auf 100°, so findet man nach dem Erkalten die innere Wandung des Rohrs mit Krystallen besetzt; die-

[1]) Vergl. Jahresbericht üb. Fortschritt d. Chem. 1883, 702.

selben erwiesen sich als identisch mit dem nach der Methode a) gewonnenen Salz (Zersetzungspunkt gegen 147°). Auch Mischungen der beiden Combinationsproducte schmolzen bei derselben Temperatur.

Methyl-propyl-phenyl-benzyl-ammoniumbromid.

Dieses Salz wurde nur auf einem Wege hergestellt: eine Mischung von Methyl-propyl-anilin (15 g) und Benzylbromid (17 g) erstarrt im Verlauf eines Tages vollständig zu einem Krystallbrei, der mit Aceton und Aether gewaschen und aus Alkohol-Aether umkrystallisirt wird. Das Bromid bildet schöne Prismen, die sich bei 173—174° zersetzen.

0.5005 g Sbst.: 0.2938 g AgBr. — 0.3005 g Sbst.: 11.6 ccm N (16°, 756 mm).

$C_{17}H_{22}NBr$. Ber. Br 25.00, N 4.38.
Gef. » 24.98, » 4.55.

Benzylchlorid und Methyl-propyl-anilin reagiren — auch bei längerem Erhitzen auf 100° — nicht miteinander.

Methyl-propyl-phenyl-benzyl-ammonium-*d*-Camphersulfonat.

Aequimolekulare Mengen Methyl-propyl-phenyl-benzyl-ammoniumjodid und *d*-camphersulfosaures Silber werden innig verrieben, mit trocknem Essigester, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, übergossen und einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die heiss filtrirte Lösung setzte beim Einengen eine reichliche Krystallisation des neuen Camphersulfonates ab. Dieses wurde aus siedendem Essigester-Alkohol umkrystallisirt und zeigte dann den Schmelzpunkt 179°; es krystallisirt in rhombischen Tafeln, die bei langsamer Krystallisation bis zu einem Centimeter lang werden.

0.2173 g Sbst.: 0.5468 g CO_2, 0.1531 g H_2O.

$C_{27}H_{37}O_4NS$. Ber. C 68.79, H 7.86.
Gef. » 68.01, » 8.00.

Das Camphersulfonat ist löslich in Benzol, in Chloroform schon in der Kälte, in siedendem Alkohol, schwer löslich in Aceton, Essigester und Aether.

Die fractionirte Krystallisation wurde mit verschiedenen Lösungsmitteln versucht, besonders aber mit Methylformiat, welches in Folge seines guten Lösungsvermögens erlaubt, die Fractionirung ohne Temperaturerhöhung vorzunehmen. In einem Falle gelang es denn auch, eine Fraction abzuscheiden, deren molekularer Drehwerth eine theilweise Spaltung der zu Grunde liegenden Base anzeigte.

Polarisation: 0.369 g Sbst. zu 10 ccm Wasser im 1 dcm-Rohr:

$\alpha = + 0.49^0$, wonach $[\alpha]_D = + 13.28^0$ und $[M]_D = + 62.55^0$.

Dass die erwartete Activirung wirklich eingetreten war, zeigte die polarimetrische Untersuchung des mit Jodkalium aus dieser Fraction gefällten und aus Alkohol umkrystallisirten Jodides.

Polarisation: 0.696 g Sbst. zu 25 ccm Alkohol im 2 dcm-Rohr: $\alpha = 0.18^0$, wonach $[\alpha]_D = + 3.21^0$ und $[M]_D = + 11.8^0$.

Später gelang uns die Spaltung nicht mehr nach Wunsch; wir wandten uns daher dem Bromcamphersulfonat zu.

l-Methyl-propyl-phenyl-benzyl-ammonium-*d*-Bromcamphersulfonat.

Die Umsetzung zwischen dem Bromid (16 g) und dem bromcamphersulfosauren Silber[1]) (21 g) geschah in der oben beim Camphersulfonat geschilderten Weise. Die heiss vom Bromsilber abfiltrirte und eingeengte Lösung wurde mit Aether versetzt, wobei nach einiger Zeit ungefähr die Hälfte des zu erwartenden Salzes auskrystallisirte (14 g, berechnete Gesammtmenge 27.6 g). Weitere Krystalle schieden sich auch bei längerem Stehen aus der Mutterlauge nicht aus. Der erhaltene krystallinische Niederschlag war so hygroskopisch, dass zunächst eine zuverlässige Schmelzpunktbestimmung nicht möglich war. Nach längerem Trocknen im Exsiccator ergab eine Brombestimmung folgendes Resultat.

0.3973 g Sbst.: 0.1345 g AgBr.

$C_{27}H_{36}O_4BrNS$. Ber. Br 14.55. Gef. Br 14.4.

Die polarimetrische Prüfung des Präparates (Fraction I) ergab folgendes Resultat (alle im Folgenden angegebenen Daten von Drehwerthen beziehen sich auf die Substanzmenge, gelöst in 20 ccm Lösungsmittel, auf eine Rohrlänge von 2 dcm und auf eine Beobachtungstemperatur von 25°; für die Bromcamphersulfonate diente Wasser als Lösungsmittel):

Fraction I. 0.7860 g Sbst.: $\alpha = + 0.38^0$, wonach $[\alpha]_D = + 4.83^0$ und $[M]_D = + 26.59^0$.

Diese Fraction wurde umkrystallisirt durch Lösen in kochendem Essigester unter Zusatz von soviel Alkohol, dass sich das Salz eben gerade auflöste: der beim Erkalten (event. auf Zusatz von etwas Aether) auskrystallisirende Antheil wurde nach dem Trocknen wieder polarisirt:

[1]) Der zur Darstellung dieses Präparates erforderliche Bromcampher wurde nach der vorzüglichen, im Journ. chem. Soc. 63, 576 angegebenen Vorschrift in quantitativen Ausbeuten gewonnen; die Umwandlung in Bromcamphersulfosäure vollzog sich am besten durch Umsetzung mit Chlorsulfonsäure und Reinigung des Productes über das Ammoniumsalz, vergl. Journ. chem. Soc. 67, 356 und 73, 895.

Fraction II. 0.60 g Sbst.: $\alpha = -0.15^0$, wonach $[\alpha]_D = -2.5^0$ und $[M]_D = -13.75^0$.

Nach abermaliger Krystallisation aus Essigester-Alkohol wurde annähernd derselbe Werth für die specifische Drehung gefunden:

Fraction III. 0.375 g Sbst.: $\alpha = -0.10^0$, wonach $[\alpha]_D = -2.67^0$ und $[M]_D = -14.67^0$.

Dieser Drehwerth wurde als constant und die Spaltung damit als praktisch beendet betrachtet. Da das *d*-Bromcamphersulfosäure-Ion eine Molekulardrehung von $+270^0$ hat, so kommt dem linksdrehenden asymmetrischen Ammonium-Ion mindestens eine molekulare Drehung von -285^0 ($270^0 + 15^0$) zu.

Aus der concentrirten, wässrigen Lösung des *l*-Ammonium-*d*-bromcamphersulfonates wurden mit einer ebenfalls concentrirten, wässrigen Jodkaliumlösung das

l-Methyl-propyl-phenyl-benzyl-ammoniumjodid

als farbloses, krystallinisches Pulver ausgefällt, das nach dem Auswaschen und Trocknen in alkoholischer Lösung erhebliche Linksdrehung zeigte. Das Jodid konnte ohne Verlust an Drehvermögen aus siedendem Alkohol unter nachherigem Zusatz von Aether umkrystallisirt werden; das Auflösen geschah natürlich möglichst schnell und nur im zerstreuten Tageslicht. Zur polarimetrischen Messung dienten kalt bereitete alkoholische Lösungen (die maximale Löslichkeit des Jodides in Alkohol bei Zimmertemperatur beträgt 0.1 g in 20 ccm Aethylalkohol).

Polarisation: 0.0933 g Sbst.: $\alpha = -0.9^0$, wonach $[\alpha]_D = -96.47^0$ und $[M]_D = -354^0$.

Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wurde derselbe Drehwert ($[\alpha]_D = -96.5^0$) beobachtet. Die gefundene Molekulardrehung des Jodides ist höher als die für actives Kation aus der molekularen Drehung des Bromcamphersulfonates berechnete: $[M]_D = -285^0$ (s. o).

Eine Polarisation des Jodides in chloroformischer Lösung ergab folgendes Resultat:

0.103 g Sbst.: $\alpha = -1.05^0$, wonach $[\alpha]_D = -102^0$ und $[M]_D = -374^0$.

Der Unterschied in alkoholischer und chloroformischer Lösung ist also ziemlich erheblich.

Die chloroformische Lösung zeigte das Phänomen der Autoracemisation in ausgesprochener Weise; eine Stunde nach der ersten Beobachtung (Stehen im diffusen Tageslicht) war

$$\alpha = -0.85^0; \text{ wonach } [M]_D = -303^0;$$

nach weiteren 3 Stunden:

$$\alpha = -0.5^0, \text{ wonach } [M]_D = -178^0.$$

Am nächsten Tage war jede Drehung verschwunden; das Salz war wieder inactiv.

Der Zersetzungspunkt des activen Jodides wurde zu 149—150° gefunden, derjenige des inactiven zu 147—148° (s. o.).

d-Methyl-propyl-phenyl-benzyl-ammoniumjodid.

Die Mutterlauge der Fraction I des Methyl-propyl-phenyl-benzyl-ammonium-bromcamphersulfonates (s. o.) enthielt die andere Hälfte des Salzes; dieselbe wurde durch Aether ölig gefällt und konnte nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Der vom Aether befreite Syrup wurde daher ohne weiteres in wenig Wasser gelöst und mit einer concentrirten Jodkaliumlösung im Ueberschuss versetzt. Das ausgefällte Jodid erwies sich, wie zu erwarten war, als rechtsdrehend. Die weitere Behandlung geschah wie bei dem *l*-Jodid.

Polarisation: 0.1003 g Sbst.: $\alpha = +0.87^0$, wonach $[\alpha]_D = +86.74^0$ und $[M]_D = +319^0$.

Dieser Drehwerth blieb auch nach wiederholter Krystallisation aus siedendem Alkohol constant. Gleiche Mengen Links- und Rechts-Jodid, in Alkohol gelöst, zeigten bei der Polarisation eine minimale Linksdrehung, die auf die geringe Mehrdrehung des Links-Jodides zurückzuführen ist. Alle übrigen Eigenschaften des *d*-Salzes decken sich natürlich mit denen des oben beschriebenen Antipoden.

Tübingen und Riga, im September 1905.

593. C. Willgerodt und Hans Bogel: Ueber Di-*p*-benzaldehydjodiniumhydroxyd und seine Derivate.

(Eingegangen am 3. October 1905.)

I. Di-p-benzaldehydjodiniumhydroxyd und einige Salze desselben.

1. Di-*p*-benzaldehydjodiniumhydroxyd, $OHC.C_6H_4.J(OH).C_6H_4.CHO$. Bei der Darstellung dieser Base wurden je 2.5 g *p*-Jodoso- und 2.35 g *p*-Jodo-Benzaldehyd mit Wasser und der Hälfte des zur Umsetzung erforderlichen Silberoxydes zusammengerieben, darauf in ein durch Eis gekühltes Gefäss gespült und nach dem Schliessen desselben mit einer Turbine gerührt. Erst nach geraumer Zeit wurde — um Oxydation der Aldehydgruppen zu vermeiden — die zweite Hälfte des Silberoxyds hinzugefügt. Von Zeit zu Zeit wurde die alkalisch reagirende Lösung der Base abfiltrirt und der feste Rückstand mit Wasser weiter verarbeitet. Nach ca. 2 Tagen war die zu vollziehende Umsetzung vollendet. Hierauf wurden die

wässrigen Filtrate vereinigt und mit Jodkalium das Jodiniumjodid ausgefällt. Durch Behandlung desselben mit frisch gefälltem Silberoxyd in Gegenwart von Wasser wurde eine Lösung der reinen Base erhalten; nachdem sie auf einem Wasserbade bis auf einen kleinen Theil eingedampft worden war, wurde der erhaltene Syrup in einem Exsiccator über festem Kali weiter eingedunstet, wobei die Base nach und nach fest wurde. Wenngleich constatirt worden ist, dass in dem erhaltenen festen Körper das kohlensaure Salz nicht vorlag, konnten doch selbst nach dem Umkrystallisiren des Körpers keine genau auf die Base stimmenden Analysen erhalten werden. Dennoch sei hier hervorgehoben, dass die beiden Aldehydgruppen die Beständigkeit der Base erhöht haben; ausser ihr ist bis jetzt nur eine einzige feste Jodiniumbase[1]) erhalten worden. Von Interesse ist es überdies, noch hervorzuheben, dass die Aldehydgruppen bei der Darstellung der Base durch das Silberoxyd nicht oxydirt worden sind.

2. Di-*p*-benzaldehydjodiniumchlorid,
$OHC.C_6H_4.J(Cl).C_6H_4.CHO$.

Versetzt man die Lösung der Base mit Salzsäure oder einer concentrirten Kochsalzlösung, so fällt ein Theil des Chlorides pulverförmig aus. Durch Eindampfen des Filtrats erhält man eine weitere Menge desselben. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet das Salz kleine, weisse Nädelchen, die gegen 180° schmelzen. Ausser in Wasser, löst sich das Chlorid relativ leicht in Alkohol.

$C_{14}H_{10}O_2JCl$. Ber. Cl 9.52. Gef. Cl 9.22.

3. Di-*p*-benzaldehydjodiniumbromid, $OHC.C_6H_4.J(Br).C_6H_4.CHO$, wird erhalten, wenn man die wässrige Lösung der Base mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von Bromkalium versetzt. Wird der entstehende weisse, flockige Niederschlag aus heissem Wasser umkrystallisirt, so erhält man haarfeine, farblose Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 151° liegt. Auch in Alkohol ist das Bromid löslich.

$C_{14}H_{10}O_2JBr$. Ber. Br 19.18. Gef. Br 18.72.

4. Di-*p*-benzaldehydjodiniumjodid, $OHC.C_6H_4.J(J).C_6H_4.CHO$.

Fügt man zur Basenlösung eine Lösung von Jodkalium, so entsteht ein voluminöser, flockiger Niederschlag, der sich nach einigem Stehen zusammenballt und im Aussehen frisch gefälltem Jodsilber gleicht. Das mit Wasser ausgewaschene Jodid darf nur kurze Zeit bei 70—80° getrocknet werden. Wenngleich das Salz im Dunkeln, bei gewöhnlicher Temperatur beständig ist, zersetzt es sich doch leicht bei höherer Temperatur und am Licht unter Braunfärbung. Es ist schwer löslich in Alkohol und Wasser, kann aber aus letzterem umkrystalli-

[1]) Diese Berichte 38, 1472 [1905].

sirt werden und stellt dann schöne, goldgelbe Nadeln und Prismen dar, die bei 138° zu einer hellgelben Flüssigkeit schmelzen. Schon bei dieser Schmelztemperatur zerfällt das Jodiniumjodid vollständig in *p*-Jodbenzaldehyd, denn der Schmelzpunkt der bei 138° erhaltenen und in der Kälte erstarrten Flüssigkeit liegt bei 80°, dem Schmelzpunkt des *p*-Jodbenzaldehyds. Durch einen solchen Versuch vermag man die Reinheit des vorliegenden Jodiniumjodids festzustellen. Merkwürdigerweise riecht das Jodid, wie die meisten dieser Jodiniumsalze, nicht nach dem Jodaldehyd, sondern nach Benzaldehyd. In einer Bisulfitlösung löst es sich auf und zeigt überhaupt die charakteristischen Aldehydreactionen. Vereinigt man die Lösung des Di-*p*-benzaldehydjodiniumjodids mit einer ammoniakalischen Silberoxydlösung, so erfolgt schon in der Kälte die Bildung eines Silberspiegels.

$C_{14}H_{10}J_2O_2$. Ber. J 54.70. Gef. J 55.01.

5. Di-*p*-benzaldehydjodiniumperjodid, $OHC.C_6H_4.J_4.C_6H_4.CHO$.

Werden 0.4 g des soeben beschriebenen Jodiniumjodids mit ca. 30 ccm Alkohol übergossen und nach Zugabe der berechneten Jodmenge so lange am Rückflusskühler erhitzt, bis Lösung erfolgt, so bildet sich das Perjodid. Beim Abkühlen und theilweisen Verdunsten der schwarzbraun gefärbten Lösung krystallisiren grosse, schwarze Nadeln aus, die sich zu Rosetten und Büscheln zusammenlagern. Das getrocknete Perjodid zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt; oberhalb 95° schrumpft es zusammen und zerfliesst gegen 102° zu einer dunklen Flüssigkeit.

$C_{14}H_{10}J_4O_2$. Ber. J 70.72. Gef. J 70.57.

6. Di-*p*-benzaldehydjodiniumpyrochromat, dargestellt mit einer Kaliumbichromatlösung unter starker Kühlung, stellt ein rothgelbes, mikrokrystallinisches Pulver dar, das sich so rasch zersetzt, dass es nicht analysirt werden kann.

7. Di-*p*-benzaldehydjodiniumchloridplatinchlorid, $(OHC.C_6H_4.JCl.C_6H_4.CHO)_2, PtCl_4$. Um bei der Darstellung dieses Doppelsalzes eine Ausscheidung des Chlorides zu vermeiden, säuert man die Lösung der Base stark mit verdünnter Salzsäure an und versetzt sie alsdann mit Platinchlorid; hierbei fällt das Jodiniumchloridplatinchlorid in Form eines hellgelben, mikrokrystallinischen Pulvers aus, das sich zusammenballt und fleischfarbig wird. In goldgelben Prismen erhält man das Salz, wenn man stark verdünnte, wässrige Lösungen desselben allmählich verdunsten lässt. Bei 168° schrumpft es zusammen und zersetzt sich unter Aufschäumen bei 170° zu einer schwarzen Flüssigkeit.

$C_{28}H_{20}Cl_6J_2O_4Pt$. Ber. Pt 18.01. Gef. Pt 17.88.

8. Di-*p*-benzaldehydjodiniumchlorid-quecksilberchlorid wird in Form eines weissen Niederschlags erhalten, wenn man die Lösung der Base mit einer salzsauren Lösung von Quecksilberchlorid versetzt. Aus heissem

Wasser umkrystallisirt, bildet es weisse Nädelchen, die sich bei 160—168° zersetzen.

Eine Analyse konnte aus Mangel an Substanz nicht ausgeführt werden.

II. Condensationsproducte des Di-p-benzaldehydjodiniumjodids.

Condensationsproducte lassen sich nicht nur mit dem Di-*p*-benzaldehydjodiniumjodid, sondern auch mit der freien Base und anderen Salzen derselben darstellen; um so auffallender muss es erscheinen, dass man das Di-*p*-benzaldehydjodiniumjodid weder mit Kaliumpermanganat und Kaliumbichromat, noch mit ammoniakalischer Silberoxydlösung zu einer Bicarbonsäure oxydiren kann.

1. Di-phenylhydrazon des Di-*p*-benzaldehydjodiniumjodids, $H_5C_6.NH.N:CH.C_6H_4.J(J).C_6H_4.CH:N.NH.C_6H_5$.

Zur Darstellung dieses Condensationsproductes wurden 0.4 g des Dialdehydjodiniumjodids in heissem Wasser gelöst, die Lösung von Spuren ungelöster Verbindungen abfiltrirt und darauf so lange stehen gelassen, bis in ihr eine schwache Trübung bemerkbar wurde. Erst nach dieser Abkühlung füge man zu der Flüssigkeit einen Ueberschuss einer wässrigen, filtrirten Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat. Das Dihydrazon fällt zum grössten Theil sofort in Form eines dicken, gelben Niederschlags aus; nach längerem Stehen erhält man die Verbindung in fast quantitativer Ausbeute. Wird das Diphenylhydrazon mit Alkohol ausgewaschen und bei 40—50° getrocknet, so stellt es ein rothgelbes, amorphes Pulver dar, das bei längerem Liegen an der Luft eine braunrothe Farbe annimmt und sich allmählich zersetzt. Zwischen 115—125° geht es unter Zersetzung in eine rothe Flüssigkeit über.

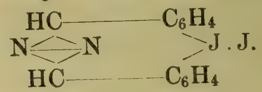
$C_{26}H_{22}J_2N_4$. Ber. N 8.68. Gef. N 7.92.

2. Di-semicarbazon des Di-*p*-benzaldehydjodiniumjodids, $H_2N.CO.NH.N:CH.C_6H_4.J(J).C_6H_4.CH:N.NH.CO.NH_2$.

Eine fast quantitative Ausbeute des Di-semicarbazons erhält man, wenn man 0.4 g des Di-*p*-benzaldehydjodiniumjodids in heissem Wasser löst und mit einer wässrigen Lösung der berechneten Menge Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat versetzt. Es erfolgt hierbei zunächst nur eine schwache Trübung; beim Erkalten aber scheiden sich hellgelbe, kleine Nadeln aus, die sich auch in Alkohol lösen, aus dem sie mit fast weisser Farbe wieder auskrystallisiren. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 218°.

$C_{16}H_{16}J_2O_2N_6$. Ber. N 14.40. Gef. N 14.22.

3. Azin des Di-*p*-benzaldehydjodiniumjodids,



Dieses interessante Condensationsproduct enthält ringförmig gebundenes, mehrwerthiges Jod. Die erste heterocyclische Jodverbindung wurde von V. Meyer entdeckt: es ist die »*o* Jodosobenzoësäure« der Formel $H_4C_6<\overset{C:O}{\underset{J.OH}{}}>O$, in welcher der Ring durch Kohlenstoff, Sauerstoff und Jod gebildet wird.

Wird eine heisse, wässrige, klare Di-*p*-benzaldehydjodidlösung mit der entsprechenden Menge Hydrazinsulfatlösung vereinigt, so fällt das Azin als gelber Niederschlag aus; nach dem völligen Erkalten wird es abfiltrirt und mit Wasser und Alkohol ausgewaschen. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist das Azin fast unlöslich; aus diesem Grunde ist die Bestimmung seiner Molekulargrösse mit Hülfe von Solventien unmöglich. Es zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt; bei ca. 200° fängt es an, sich zu zersetzen.

$C_{14}H_{10}N_2J_2$. Ber. N 6.12. Gef. N 5.84.

Wenngleich die oben gegebene Structurformel viel für sich hat, so muss doch bemerkt werden, dass ein Beweis für dieselbe nicht geführt werden konnte, und dass es immerhin möglich ist, dass die Vereinigung des Dialdehyds mit einem Hydrazinmolekül in dem Sinne verlaufen kann, wie es durch folgende Formel,

$$H_4C_6.CH:N.N:CH.C_6H_4,$$
$$\text{|————J(J)————|}$$

zum Ausdruck gebracht wird.

Beim Versetzen des Jodiniumjodids mit einem Ueberschuss von Hydrazinsulfat wurde ein Körper gewonnen, der etwas über 7 pCt. Stickstoff enthielt. In ihm dürfte somit ein Gemenge des soeben beschriebenen Jodiniumjodid-dibenzyliden-azins mit einem Jodiniumjodid-dibenzyliden-di-hydrazon, $H_2N.N:CH.C_6H_4.J(J).C_6H_4.CH:N.NH_2$, vorliegen.

4. Benzidinderivat des Di-*p*-benzaldehydjodiniumjodids,

$$\begin{array}{c} N - C_6H_4.C_6H_4 - N \\ \ddot{}\qquad\qquad\qquad\ddot{} \\ HC.C_6H_4.J(J).C_6H_4.CH \end{array}.$$

Durch Vereinigung heisser, klarer, wässriger Lösungen, die äquimolekulare Mengen von Benzidin und Di-*p*-benzaldehydjodiniumjodid enthalten, gelangt man zu diesem Condensationsproduct, das sofort in Form eines rothbraunen, voluminösen, flockigen Niederschlags ausfällt,

der sich nach kurzer Zeit als pulvrige Masse auf dem Boden des Gefässes absetzt. Wird die ausgewaschene und getrocknete Verbindung aus Nitrobenzol umkrystallisirt, so stellt sie gelbliche Blättchen dar, die sich oberhalb 300° langsam zersetzen. Bei längerem Liegen an der Luft wird der Körper dunkelroth.

$C_{26}H_{18}J_2N_2$. Ber. N 4.57. Gef. N 4.94.

Freiburg i. B., den 14. September 1905.

---

594. C. Willgerodt und Hans Bogel: Ueber *p*-Jod-benzaldehyd, *p*-Jod-benzophenon und Abkömmlinge des letzteren mit mehrwerthigem Jod.

(Eingegangen am 3. October 1905.)

I. Darstellung des p-Jod-benzaldehyds und des p-Jodbenzyliden-anilins.

1. Darstellung des *p*-Jodbenzaldehyds. Den *p*-Jodbenzaldehyd, von dem wir grössere Mengen zur Gewinnung des *p*-Jodbenzophenons nöthig hatten, stellten wir aus technisch reinem *p*-Anhydroaminobenzaldehyd nach einer freundlichen Privatmittheilung des Hrn. Dr T. Sandmeyer dar, indem wir je 20 g des fein gepulverten Aldehyds in viel verdünnter, 10—15-procentiger, kochender Schwefelsäure rasch auflösten — ein längeres Kochen ist zu vermeiden, weil dadurch der Aldehyd leicht polymerisirt wird — und die heisse Lösung auf ein Gemenge von Eis und etwas concentrirter Schwefelsäure gossen. Man erhält auf diese Weise einen dunkelrothen Krystallbrei, zu dem man sehr langsam, im Verlaufe von 2—3 Stunden, eine kalte, wässrige Lösung von 14 g Natriumnitrit hinzufügt, wobei sich die feste Substanz auflöst. Nach ca. 12-stündigem Stehen wurde die vollkommen klare, hellgelbe Lösung der Diazoniumverbindung mit einer kalten, wässrigen Lösung von 45 g Jodkalium versetzt und dann bis zur vollendeten Reaction am Rückflusskühler gekocht. Das ausgeschiedene Jod wurde mit schwefliger Säure entfernt und der schwer flüchtige Aldehyd mit Wasserdampf übergetrieben; derselbe erstarrt in der Vorlage zu weisslich gelben Krystallen, die nach dem Absaugen mit Sodalösung auszuwaschen sind, um Spuren von Säure zu entfernen, die dem Aldehyde anhaften. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol erhält man den *p*-Jodbenzaldehyd in schneeweissen Nadeln, die bei 78° schmelzen.

2. *p*-Jodbenzyliden-anilin, $C_6H_4J.CH:N.C_6H_5$. Zur Charakterisirung des *p*-Jodbenzaldehyds wurde die vorstehende Verbindung in der Weise dargestellt, dass 3 g gut getrockneter Jodbenzaldehyd

mit 1.2 g frisch destillirtem Anilin in einem mit Steigrohr versehenen Kolben mehrere Stunden auf einem Wasserbade erwärmt wurden. Es bildete sich hierbei eine gelbe Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer festen Masse erstarrte. Aus Alkohol, worin diese Verbindung leicht löslich ist, umkrystallisirt, gewinnt man grosse, lichtgelbe Blätter, die zwischen 89—91° schmelzen.

$C_{13}H_{10}JN$. Ber. N 4.56. Gef. N 4.42.

Leitet man in eine gekühlte, hell erscheinende Chloroformlösung des Anilides Chlor ein, so färbt sie sich tief blaugrün, und erst später erfolgt die Ausscheidung eines gelben Jodidchlorids. Nachdem dasselbe mit Ligroïn ausgewaschen war, wurde es auf gebranntem Thon getrocknet, wobei es allmählich seine Farbe wechselte und nach dem vollständigen Trocknen dunkelgrüne Nadeln darstellte, die nur noch Spuren von Jod aus Jodkalium freimachten. Eine genauere Untersuchung dieses Körpers wurde nicht vorgenommen.

II. Darstellung des p-Jod-benzophenons, $C_6H_4J.CO.C_6H_5$.

Behandelt man Jodbenzol und Benzoylchlorid nach der Friedel-Crafts'schen Reaction mit Aluminiumchlorid, so tritt eine so starke Verharzung der organischen Substanzen ein, dass von der Darstellung des *p*-Jodbenzophenons nach dieser Methode abgesehen werden musste. Auch Versuche, diesen Körper durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Jodbenzonitril zu erzeugen, führten zu keinem befriedigenden Resultate. — Ebenso wurden bei der Ausführung des von E. Hoffmann[1]) beschriebenen Verfahrens, das Jodbenzophenon mit *p*-Jodbenzoylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid nach der Friedel-Crafts'schen Methode darzustellen — den Angaben des Autors widersprechend — schlechte Ausbeuten erzielt. Die vorstehenden Erfahrungen bewogen uns nun, ein anderes Verfahren zur Darstellung des Jodbenzophenons auszuarbeiten, das im wesentlichen mit dem kurze Zeit später von Ullmann[2]) beschriebenen übereinstimmt. Das Princip dieser Methode wird durch die folgenden drei Gleichungen klargelegt:

1. $C_6H_5.MgBr + C_6H_4J.CHO = C_6H_4J.CH(OMgBr).C_6H_5$.
2. $C_6H_4J.CH(OMgBr).C_6H_5 + H_2O$
   $= C_6H_4J.CH(OH).C_6H_5 + MgBr(OH)$.
3. $C_6H_4J.CH(OH).C_6H_5 + O = C_6H_4J.CO.C_6H_5 + H_2O$.

Aus diesen Gleichungen geht hervor, dass man zuerst Phenylmagnesiumbromid mit Jodbenzaldehyd zur Reaction zu bringen, das dabei entstehende Additionsproduct mit Wasser zu zerlegen und

[1]) Ann. d. Chem. 264, 186.
[2]) Ann. d. Chem. 332, 78.

schliesslich das erhaltene *p*-Jodbenzhydrol zu oxydiren hat. — Bei der Darstellung des *p*-Jodbenzophenons nach dieser Methode verfahre man folgendermaassen: Man stelle sich zunächst eine reine, ätherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid dar und verdünne dieselbe noch mit etwas absolutem Aether. Zu dieser Lösung füge man alsdann sehr langsam und zwar stets nur kleine Antheile des vollständig reinen, trocknen und fein gepulverten Jodbenzaldehyds hinzu und warte vor jeder weiteren Zugabe so lange, bis sich die eintretende stürmische Reaction gelegt hat und der eingetragene Aldehyd vollständig verschwunden ist. Gegen Schluss der Arbeit wird die Reaction so heftig, dass der Kolben in Eis gestellt werden muss. Nach der Zugabe der letzten Antheile des *p*-Jodbenzaldehyds beginnt sich bereits ein grauweisser, voluminöser Niederschlag der organischen Magnesiumverbindung abzuscheiden, der sich beim längeren Kochen des Reactionsproductes am Rückflusskühler bedeutend vermehrt. Der ganze Kolbeninhalt wird nun in eiskalte, verdünnte Schwefelsäure eingetragen und das entstehende *p*-Jod-benzhydrol mit käuflichem Aether aufgenommen. Nachdem man die ätherische Lösung isolirt und mit Bisulfitlösung tüchtig durchgeschüttelt hat, wird die wässrige Lösung abgeschieden und der Aether der ätherischen Lösung abgedampft. Es hinterbleibt alsdann ein grüngelb fluorescirendes, zähes Oel, das vorzüglich dann, wenn man es mit einigen Tropfen Ligroïn versetzt, durch starkes Abkühlen und Reiben mit einem Glasstabe zu einer festen, gelben Masse erstarrt. Diese wird, nachdem sie ca. 12 Stunden gestanden hat, auf einem Thonteller abgepresst und aus Ligroïn umkrystallisirt, wobei weisse Nadeln des bei 70° schmelzenden *p*-Jodbenzhydrols erhalten werden.

Bei der Oxydation des *p*-Jodbenzhydrols zum Keton liessen wir auf 10 g Hydrol, gelöst in 100 ccm Eisessig, 20 g Kaliumbichromat einwirken. Aus der dabei entstehenden grünen Lösung fällt man das *p*-Jod-benzophenon mit Wasser aus und krystallisirt es aus Alkohol um; die schönen, weissen Nadeln, welche hierbei erhalten werden, haben einen Schmelzpunkt von 100—101°.

III. p-Jodoso-benzophenon und einige Salze desselben.

1. *p*-Benzophenon-jodidchlorid, $C_6H_5.CO.C_6H_4.JCl_2$. Dieses Salz der Jodosobase erhält man in der Weise, dass man das Jodketon in wenig Chloroform löst, die Lösung bis zur Trübung mit Ligroïn versetzt und darauf in dieselbe unter starker Kühlung mit Eis und Kochsalz langsam Chlor einleitet. Bei zu rascher Chlorzufuhr tritt unter starker Erwärmung Substitution ein, die sich durch die Entwickelung von Salzsäure zu erkennen giebt. Ist der Lösung eine genügende Menge Chlor zugeführt worden, so erstarrt sie zu einem

gelben Krystallbrei; derselbe wird abgesaugt, mit Ligroïn gewaschen und auf einem Thonteller bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Je nachdem die Versuchsbedingungen verschieden sind, erhält man das Jodidchlorid entweder in Form von Nadeln oder Blättchen. Bei sehr langsamem Einleiten des Chlors entstehen schwach grünlichgelb gefärbte, monokline Täfelchen. — Die Ausbeute an Jodidchlorid ist quantitativ, wenn man das, was im Filtrat noch gelöst ist, mit Ligroïn, worin es unlöslich ist, ausfällt. In Chloroform, Benzol und Aceton ist dies Chloradditionsproduct leicht, in Aether schwerer löslich. Wird es langsam erhitzt, so beginnt es bei 90°, sein Chlor abzugeben, und bei 101° schmilzt alsdann das zurückbleibende *p*-Jodbenzophenon.

$C_{13}H_9Cl_2JO$. Ber. Cl 18.72. Gef. Cl 18.84.

Nach eintägigem Liegen an der Luft enthielt das Jodidchlorid 18.10 pCt., nach achttägigem Liegen bei Sommertemperatur von ca. 20° nur noch 17 pCt. Chlor.

2. *p*-Jodoso-benzophenon, $C_6H_5.CO.C_6H_4.JO$. Wird das Jodidchlorid zunächst mit verdünnter Natronlauge in einer Reibschale innig verrieben und dann unter Zusatz von Wasser und Lauge bei guter Kühlung mit Hülfe einer Turbine gerührt, so ist die Reaction nach ca. 6 Stunden beendet. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser wird das Jodosobenzophenon bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator über concentrirter Schwefelsäure getrocknet und dann vollständig mit Aether ausgezogen. Da bei der Bildung des Jodosokörpers aus dem Jodidchlorid viel Jodketon regenerirt wird, so erhält man im günstigsten Falle 40 pCt. Ausbeute.

Das *p*-Jodoso-benzophenon ist ein amorphes, gelbes bis orangefarbiges Pulver, das den charakteristischen Jodosogeruch besitzt; bei 150° beginnt es zusammenzusintern, aber erst bei ca. 180° ist es vollständig geschmolzen; beim Erhitzen auf einem Platinblech tritt eine schwache Verpuffung ein. In den gebräuchlichen, neutralen, organischen Solventien ist das Jodosobenzophenon fast unlöslich.

$C_{13}H_9JO_2$. Ber. act. O 4.94. Gef. act. O 4.60.

3. *p*-Jodoso-benzophenon-acetat, $C_6H_5.CO.C_6H_4.J(O.CO.CH_3)_2$.

Bei der Darstellung dieses Salzes löst man das Jodosobenzophenon in wenig lauwarmem Eisessig auf, filtrirt und giesst die Flüssigkeit auf grofse Uhrgläser. Beim Verdunsten des Eisesigs krystallisirt das Acetat in langen Nadeln, die sich zu Büscheln und Rosetten vereinigen. Durch Auswaschen mit Aether befreit man die Krystalle von etwa anhängendem Jodbenzophenon. Das essigsaure Jodosobenzophenon schmilzt unter geringem Aufschäumen bei 168°.

$C_{17}H_{15}JO_5$. Ber. $C_2H_3O_2$ 27.70. Gef. $C_2H_3O_2$ 27.54.

IV. *p-Jodo-benzophenon*, $C_6H_5.CO.C_6H_4.JO_2$.

Durch Kochen des Jodosobenzophenons mit Wasser werden nur geringe Mengen der Jodoverbindung erhalten. Dagegen erhielt man 95 pCt. Ausbeute, wenn man das Jodidchlorid mit unterchlorigsaurem Natrium, das aus einer gesättigten Chlorkalklösung mit Soda dargestellt wird, behandelt. Man verreibe zu diesem Zwecke Benzophenonjodidchlorid mit einer klaren Lösung von unterchlorigsaurem Natrium, spüle den erhaltenen Brei mit einer grösseren Menge der oxydirenden Flüssigkeit in ein Rührgefäss und bearbeite es in demselben 2—3 Tage mit Hülfe einer Turbine. Um die Reaction zu beschleunigen, setze man zu dem Gemisch von Zeit zu Zeit einige Tropfen Eisessig; tritt dabei kein intensiver Chlorgeruch auf, so hat man neue Mengen von unterchlorigsaurem Natrium in das Gefäss einzutragen. — Die anfänglich goldgelbe Farbe des Jodidchlorids verblasst mit der Zeit und geht schliesslich in eine weisse über. Sobald dies der Fall ist, wird der Jodokörper abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur entweder auf gebranntem Thon an der Luft oder in einem Exsiccator über conc. Schwefelsäure getrocknet. Zur völligen Reinigung hat man die erhaltene weisse Masse mit Aether auszuziehen.

Das Jodobenzophenon stellt ein farb- und geruch-loses, sandiges Pulver dar, das, auf einem Platinblech erhitzt, schwach explodirt. Gegen 200° verpufft es im Schmelzpunktröhrchen ohne Knall. Der Explosionspunkt dieser Verbindung variirt mit der Geschwindigkeit des Erhitzens. In Eisessig ist das Jodobenzophenon sehr schwer löslich, in allen übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich.

$C_{13}H_9JO_3$. Ber. act. O 9.41. Gef. act. O 9.46.

V. *p-Benzophenon-phenyl-jodiniumhydroxyd und einige Salze desselben.*

1. *p*-Benzophenon-phenyl-jodiniumhydroxyd,
$C_6H_5.CO.C_6H_4.J(OH).C_6H_5$.

Da diese Base auf dem gewöhnlichen Wege durch Einwirkung von frisch gefälltem Silberoxyd auf Jodosobenzophenon und Jodobenzol oder auch auf Jodobenzophenon und Jodosobenzol nicht erhältlich war, so wurde das Benzophenonphenyljodiniumchlorid dargestellt und dieses über das Jodid in die Base übergeführt. — Je 5 g *p*-Benzophenonjodidchlorid und 4.7 g Quecksilberdiphenyl wurden zu diesem Zwecke zunächst mit wenig Wasser verrieben und hierauf mit mehr Wasser in einem Gefässe mittels einer Turbine gerührt. Schon nach kurzer Zeit wird die anfangs gelb gefärbte Mischung milchweiss, und es stellt sich dabei ein eigenthümlicher Geruch ein, der demjenigen

des Jodbenzols sehr ähnlich ist. — Die Ausbeuten an Jodiniumchlorid sind sehr gering, denn bei der Verwendung der angegebenen Mengenverhältnisse erhält man höchstens 0.5 g Jodiniumjodid, wenn man das Chlorid der wässrigen Lösung mit Jodkalium umsetzt. Schliesslich wird das erhaltene Jodiniumjodid mit Wasser und Silberoxyd verarbeitet, wobei eine gelbliche, alkalisch reagirende Lösung der Base erhalten wird, die mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid, Kaliumbichromat und den Halogenwasserstoffsäuren und ihren Salzen Fällungen giebt. Beim Eindunsten ihrer Lösung in einem Exsiccator über festem Kali tritt Zersetzung der Base ein.

2. *p*-Benzophenon-phenyl-jodiniumchlorid,
$C_6H_5.CO.C_6H_4.J(Cl).C_6H_5$.

Dampft man die nach 1. dargestellten Lösungen des Benzophenonphenyljodiniumchlorids auf einem Wasserbade zur Trockne ein und nimmt den Rückstand in heissem Alkohol auf, so scheiden sich bei längerem Stehen der Lösung durch Verdunsten des Lösungsmittels weisse, glänzende, bei ca. 200° schmelzende Nädelchen ab, die sich zu Büscheln gruppiren.

$C_{19}H_{14}ClJO$. Ber. Cl + J 38.60. Gef. Cl + J 38.40.

3. *p*-Benzophenon-phenyl-jodiniumbromid,
$C_6H_5.CO.C_6H_4.J(Br).C_6H_5$.

Da dieses Bromid in Wasser leicht löslich ist, so fällt beim Versetzen der Lösung der Base oder ihres Chlorides mit Bromkalium, selbst bei guter Kühlung mit Eis, nur ein Theil desselben aus; weitere kleine Mengen des Salzes erhält man noch beim Eindampfen des Filtrats. Krystallisirt man das so erhaltene krystallinische Pulver aus Wasser um, so gewinnt man kleine, weisse, bei 157° schmelzende Nädelchen.

$C_{19}H_{14}BrJO$. Ber. Br + J 44.48. Gef. Br + J 44.78.

4. *p*-Benzophenon-phenyl-jodiniumjodid, $C_6H_5.CO.C_6H_4.J(J).C_6H_5$.

Bei der Darstellung dieses Salzes hat man die mit Jodidchlorid bereitete Jodiniumchloridlösung vor dem Zusatz von Jodkalium mit einigen Tropfen Natronlauge zu versetzen, weil man sonst eine dunkelrothe Fällung erhält. Nach dem Absaugen ist der Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Aether auszuwaschen und bei 70—80° zu trocknen. Beim Trocknen über concentrirter Schwefelsäure zersetzt sich dieses Salz unter Bräunung. Das Benzophenonphenyljodiniumjodid ist schwer löslich in Wasser und in Alkohol; aus letzterem krystallisirt es in kleinen, hellgelben, bei 138° schmelzenden Nädelchen; in anderen organischen Lösungsmitteln, die angewandt wurden, ist es unlöslich. Werden die Krystalle dem Lichte ausgesetzt, so färben sie sich nach einiger Zeit bräunlich; im Dunkeln scheinen sie aber ebenso beständig wie das Chlorid und Bromid zu sein.

$C_{19}H_{14}J_2O$. Ber. J 49.57. Gef. J 49.32.

5. *p*-Benzophenon-phenyl-jodiniumchlorid-platinchlorid,
$[C_6H_5.CO.C_6H_4.J(Cl).C_6H_5]_2PtCl_4$,

wird als gelblich fleischfarbiger, pulverförmiger Niederschlag erhalten, wenn man die Chloridlösung mit Platinchlorid in geringem Ueberschuss versetzt. Aus Wasser umkrystallisirt, gewinnt man kleine, gelbe Säulen. Beim Trocknen über conc. Schwefelsäure zersetzt sich diese Verbindung; man trockne sie deshalb nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether im Trockenschrank. Wird das Salz im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, so schrumpft es zunächst zusammen und zersetzt sich dann gegen 180° unter Aufschäumen.

$C_{38}H_{28}Cl_6J_2O_2Pt$. Ber. Pt 16.54. Gef. Pt 16.59.

6. *p*-Benzophenon-phenyl-jodiniumpyrochromat,
$(C_6H_5.CO.C_6H_4.J.C_6H_5)_2Cr_2O_7$.

Das Pyrochromat wurde in so geringer Ausbeute erhalten, dass 25 g Jodidchlorid mit Quecksilberdiphenyl umgesetzt werden mussten, um die für eine Analyse nöthige Menge zu gewinnen. Bei seiner Darstellung versetze man die stark abgekühlte Jodiniumchloridlösung mit einer Lösung von Kaliumbichromat und löse den gelben, fein krystallinischen Niederschlag in Wasser auf. Nach längerem Stehen dieser wässrigen Lösungen auf grossen Uhrgläsern krystallisirt das organische Pyrochromat in langen, derben, orangegelben Nadeln aus. Die Verbindung zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt; beim Erhitzen im Röhrchen färbt sie sich zuerst dunkel und zersetzt sich dann oberhalb 120°. Auf einem Platinblech erhitzt, tritt nur schwache Verpuffung ein; bei genügender Vorsicht kann man das Salz beim Analysiren in einem Tiegel abglühen.

$C_{38}H_{28}J_2O_9Cr_2$. Ber. Cr 10.57. Gef. Cr 10.67.

7. *p*-Benzophenon-phenyl-jodiniumchlorid-quecksilberchlorid,
$C_6H_5.CO.C_6H_4.JCl.C_6H_5, HgCl_2$,

fällt in Form eines weissen, krystallinischen Niederschlages aus bei Vereinigung einer Chloridlösung mit einer wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man dieses Doppelsalz in kleinen, weissen, bei 147—150° sich zersetzenden Nadeln.

$C_{19}H_{14}Cl_3JOHg$. Ber. Hg 28.96. Gef. Hg 28.73.

Alle Versuche, die angestellt wurden, um Condensationsproducte mit den oben angeführten Jodiniumverbindungen zu bilden, waren erfolglos. In Folge des zum Condensiren nöthigen langen Erhitzens tritt Spaltung der Jodiniumverbindungen ein.

V. *Versuche zur Darstellung des p-Di-benzophenon-jodiniumhydroxyds.*

Alle Versuche, die ausgeführt wurden, das *p*-Di-benzophenonjodiniumhydroxyd darzustellen, ergaben ein negatives Resultat. Werden Jodoso- und Jodo-Benzophenon mit Wasser und frisch gefälltem Silberoxyd bei niederer, mittlerer oder auch höherer Temperatur mit Hülfe einer Turbine gerührt, so tritt die erwünschte Reaction nicht ein, was daran zu erkennen ist, dass die wässrigen Filtrate mit Jod-

kalium keinen Niederschlag von *p*-Di-benzophenonjodiniumjodid erzeugen. Die Ursache dieser Reactionslosigkeit ist in der vollständigen Unlöslichkeit des Jodoso- und Jodo-Benzophenons in Wasser zu suchen: Als Bedingung der Bildung von Jodiniumbasen ist die Löslichkeit der zu diesen Verbindungen nöthigen Ausgangsmaterialien zu betrachten, und diese Vorbedingung fehlt in dem vorliegenden Falle.

Freiburg i. B., den 14. Sept. 1905.

---

595. Paul Hoering: Ueber die Dibromide aromatischer Propenylverbindungen. III. Mittheilung: Ueber das Verhalten des Anethol-dibromids und Isosafrol-dibromids bei der Oxydation.

(Eingegangen am 1. October 1905.)

In meiner ersten Mittheilung[1]) habe ich die Beobachtung, dass mit dem Eintritt von mehreren Bromatomen in den aromatischen Kern die Dibromide der Propenylphenoläther ein anderes Verhalten[2]) gegen alkoholisches Alkali wie die nicht oder nur einfach bromirten, leicht reactionsfähigen und in bekannter Weise in α-Ketone überführbaren Verbindungen zeigen[3]), durch die Annahme einer labilen Pseudoform[4]) für die Letzteren zu erklären versucht. Als wesentliche Stütze für diese Annahme wurde der Umstand angeführt, dass sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das Monobromanetholdibromid ohne Austritt von Brom ein Keton bildet, das 2 Bromatome im Kern enthält[5]). Dieser Beobachtung konnte bei Fortsetzung meiner Versuche, weitere Anhaltspunkte dafür zu gewinnen, ob bei der Addition von Brom an die aromatischen Propenylphenoläther nicht von vornherein eines der Bromatome in den Kern tritt, das gleiche Verhalten des Anetholdibromids gegen Salpetersäure an die Seite gestellt werden. Dasselbe liefert gleichfalls bei ganz gemässigter Einwirkung ohne jede sichtbare Abspaltung von freiem Brom reichliche Mengen des im Kern bromirten Ketons $CH_3O.C_6H_3Br.CO.CHBr.CH_3$. Dieses wurde auch bei zahlreichen Versuchen mit Chromsäure und Eisessig als Hauptproduct erhalten. Eine genaue Untersuchung sämmtlicher entstandenen Nebenproducte, deren Reini-

---

1) Diese Berichte 37, 1542 [1904].

2) Vergl. Hell, diese Berichte 36, 204 [1903].

3) Beim Isosafrol und seinen Bromderivaten liegen bisher über die Einwirkung von alkoholischem Alkali widersprechende Beobachtungen vor.

4) Diese Berichte 37, 1515 [1904]. 5) Diese Berichte 37, 1544 [1904].

gung allerdings sehr grosse Schwierigkeiten entgegenstanden, zeigte jedoch nach der Zusammensetzung derselben mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass sich auch im Kern nicht bromirte Anetholderivate gebildet hatten. Ausserdem wurde bei der weiteren Oxydation dieser Nebenproducte mittels Kaliumpermanganat neben Bromanissäure auch Dibromanissäure beobachtet. Um nun zu entscheiden, ob die Bildung der kerngebromten Ketone nicht auf eine secundäre Wirkung von bei der Reaction dennoch entstandenem freiem Brom zurückzuführen sei, habe ich zahlreiche, sehr gemässigte Oxydationsversuche, namentlich mit Permanganat angestellt, bei denen die Oxydation des eventuell in erster Linie abgespaltenen Bromwasserstoffs vermieden werden sollte. Trotz eingehender mühsamer Untersuchung der hierbei erhaltenen Reactionsproducte konnte auf diesem Wege keine Entscheidung getroffen werden. Ich wählte deshalb einen indirecten Weg. Unter der allerdings nicht unbedingt gültigen Annahme, dass das Methoxyl an dieselbe Stelle getreten sei, wo sich vorher das Bromatom befunden, musste die Oxydation des α-Methoxy-β-bromdihydrobromanethols Aufschluss geben, ob dasselbe vorher im Kern oder in der Seitenkette gestanden hatte. Der Versuch entschied für das Letztere, da in guter Ausbeute fast ausschliesslich das im Kern einfach gebromte Keton $CH_3O.C_6H_3Br.CO.CHBr.CH_3$ erhalten wurde.

Die Oxydationsversuche beim Isosafroldibromid führten in Folge des Umstandes, dass eine Trennung und Reinigung der entstandenen Producte durch Krystallisation nicht möglich war, zu keinem Ergebniss. Dagegen wurde die Beobachtung gemacht, dass das Isosafroldibromid in Eisessiglösung bei der Einwirkung von Salpetersäure glatt das leicht bewegliche Bromatom gegen Acetoxyl austauscht unter gleichzeitiger Nitrirung im Kern. An diesem Körper wurde dann, wie schon vorläufig mitgetheilt, bei der Einwirkung von alkoholischem Kali zuerst die Bildung eines Propylenoxyds, $R.CH\underset{\diagdown O \diagup}{——}CH.CH_3$, beobachtet. Die Bildung und das Verhalten dieser Propylenoxyde haben dann mit Sicherheit die Stellung des reactionsfähigen Bromatoms in der Seitenkette bewiesen, zugleich aber im Verein mit weiteren, von mir über das Verhalten der Dibromide gemachten Beobachtungen [1]) eine einfache und befriedigende Aufklärung der scheinbar recht verwickelten Verhältnisse gebracht, die mich zur Discussion der labilen Pseudoformel für die reactionsfähigen Dibromide veranlasst hatten.

Experimenteller Theil.

In 50 g concentrirter Salpetersäure (spec. Gewicht 1.40) wurden 10 g Anetholdibromid bei — 10° eingerührt und das Ganze in der

---

[1]) Siehe die folg. Mittheilungen.

thauenden Eismischung stehen gelassen. Nach 10—15 Stdn. wurde die verbrauchte Säure über dem entstandenen braunen Oel durch frische ersetzt. Dieses ist nach 1—2 Tagen zu einer lockeren, aus langen Nadeln bestehenden Masse erstarrt. Der ätherischen Lösung derselben werden durch Bicarbonat nur kleine Mengen Harz entzogen. Sie lässt beim Verdunsten zuerst Krystalle herauskommen, ein erheblicher Theil aber bleibt ölig. Die Krystalle zeigen nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Benzin (60—70°) den Schmp. 98—99°. Sie bilden grosse, stickstofffreie Nadeln und geben bei der Brombestimmung den für das α-Keto-β-brom-Dihydro-brom-anethol[1], $C_6H_3Br(OCH_3).CO.CHBr.CH_3$, verlangten Werth.

0.1874 g Sbst: 0.2191 g AgBr.

$C_{10}H_{10}O_2Br_2$. Ber. Br 49.66. Gef. Br 49.70.

Die Ausbeute beträgt im besten Fall 6 g.

Bei der Oxydation mit wässriger Permanganatlösung wurde Brom-anissäure vom Schmp. 212—213° erhalten. Das ölige Nebenproduct war stickstoffhaltig.

0.1866 g Sbst.: 0.1996 g AgBr. — 0.2127 g Sbst.: 3.4 ccm N (22°, 763.5 mm).

Gef. Br 45.5, N 1.83.

Für das α-Keto-β-brom-Dihydro-nitro-brom-anethol, $CH_3O.C_6H_2Br(NO_2).CO.CHBr.CH_3$, das sich, wie schon früher festgestellt wurde[2], bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das α-Keto-β-brom-dihydro-brom-anethol bildet, ist N 3.81, Br 43.60. Aus diesen Zahlen lässt sich berechnen, dass annähernd ein aus gleichen Theilen dieser beiden Körper bestehendes Gemenge neben wenig im Kern nicht bromirtem Keton vorliegt. Bei der Oxydation des Oels mit Permanganat in Acetonlösung wurde neben nicht angegriffenem Oel ein stickstofffreies Säuregemisch vom Schmp. 165—180° erhalten, das einen zwischen den Werthen für Bromanissäure (34.61 Br) und Dibromanissäure (51.59 Br) gelegenen Bromgehalt besass.

0.0340 g Sbst.: 0.0302 g AgBr.

Gef. Br 37.8.

Die Reindarstellung des α-Keto-β-bromdihydronitrobromanethols vom Schmp. 92° geschieht am besten durch Einwirkung von hoch concentrirter Salpetersäure (spec. Gewicht 1.48) durch 10—12-stündiges Stehen in der Kälte. Mit Säure vom spec Gewicht 1.4 erfolgt eine Einwirkung nur beim Erwärmen auf dem Wasserbade, und das Nitrobromketon lässt sich nicht rein isoliren, wie die nachfolgende Analyse zeigt.

[1] Wegen der Nomenclatur vergl. Auwers, diese Berichte 35, 118 [1902].

[2] Diese Berichte 37, 1548 [1904].

0.1641 g Sbst.: 1.9 ccm N (21.5°, 761.5 mm). — 0.1528 g Sbst.: 0.1982 g AgBr.

Gef. N 1.32, Br 55.2.

Der hohe Bromgehalt deutet auf die Bildung von α-Keto-β-brom-Dihydro-dibrom-anethol, $CH_3O.C_6H_2Br_2.CO.CH_2.CH_3$, hin. Das hierzu nöthige freie Brom wird dadurch verfügbar, dass ein beträchtlicher Theil der Substanz zu Säuren oxydirt wird.

Einwirkung von Chromsäure auf Anethol-dibromid.

Bei der Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Eisessiglösung wurde immer das Bromanetholketobromid als Hauptproduct erhalten. Daneben entstanden aber immer nicht zu übersehende Mengen eines Oels, das weniger Brom enthielt.

0.4374 g Sbst.: 0.4365 g AgBr.

Gef. Br 42.5.

Dieser Werth liegt zwischen dem für das Bromanetholketobromid (49.66 Br) und dem für das Anetholketobromid (32.80 Br). Letzteres rein abzuscheiden, gelang leider nicht.

Einwirkunng von Permanganat auf Anethol-dibromid.

Die Versuche wurden mit einer vierprocentigen Permanganatlösung ohne und mit Zusatz von Magnesiumsulfat ausgeführt. Anfangs wurde bei 2—5° gearbeitet, und als nach 3 Tagen keine weitere Einwirkung erfolgte, wurde bei Zimmertemperatur während der nächsten 5 Tage der allmähliche Zusatz bis zum Bestehenbleiben der Permanganatfärbung fortgesetzt.

Ohne Magnesiumsulfat wurde etwas mehr als 2 Atome Sauerstoff gebraucht. Der Hauptmenge nach wurde wie bei der Salpetersäureeinwirkung das α-Keto-β-brom-Dihydro-brom-anethol erhalten. Nach dem Umkrystallisiren schmolz es unscharf bei 94—96°, ebenso im Gemisch mit reiner Substanz (Schmp. 99°). Nach der Analyse war die Substanz nicht ganz rein.

0.2471 g Sbst.: 0.3403 g CO_2, 0.0745 g H_2O. — 0.0492 g Sbst.: 0.0592 g AgBr.

$C_{10}H_{10}O_2Br_2$. Ber. C 37.27, H 3.13, Br 49.66.

Gef. » 37.60, » 3.40, » 51.20.

Aus den Mutterlaugen resultirte ein Oel mit 37.0 pCt. Brom.

Bei Gegenwart von Magnesiumsulfat wurde nur etwas mehr als 1 Atom Sauerstoff verbraucht. Anfangs machte sich deutlich Geruch nach freiem Brom bemerkbar. Das Reactionsproduct blieb lange ölig und besass 40.8 pCt. Brom. Es war demnach ein Gemenge des im Kern bromirten und des nicht bromirten Bromketons entstanden. Nach dem Impfen mit der kernbromirten Verbindung bildete sich nur eine sehr geringe Menge von Krystallen.

Einwirkung von Permanganat auf das α-Methoxy-β-brom-dihydroanethol.

Unter Erwärmen auf dem Wasserbade wurden im Verlauf von 8 Tagen zwei Atome Sauerstoff verbraucht. Neben verhältnissmässig reichlichen Mengen von reiner Anissäure wurde ein dünnflüssiges, nicht einheitliches Oel erhalten, dessen analytische Zusammensetzung keinen genügenden Aufschluss gab (C 53.4, H 6.6, Br 26.9).

I. Einwirkung von Salpetersäure auf das α-Methoxy-β-brom-dihydro-brom-anethol, $CH_3O.C_6H_3Br.CH(OCH_3).CHBr.CH_3$.

Diese Verbindung wurde wie das Anetholdibromid mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 behandelt und gab dabei in guter Ausbeute das α-Keto-β-brom-Dihydro-brom-anethol, $CH_3O.C_6H_3Br.CO.CHBr.CH_3$. Dasselbe konnte durch Umkrystallisiren allerdings nur auf den Schmp. 96° gebracht werden und war etwas klebrig, doch zeigte ein Mischungsschmelzpunkt mit reinem Präparat, sowie die Analyse, dass nur geringe Mengen Nebenproducte beigemengt sein konnten. Auch Säuren waren nur in Spuren entstanden.

0.1411 g Sbst.: 0.1673 g AgBr.

$C_{10}H_{10}O_2Br_2$. Ber. Br 49.66. Gef. Br 50.50.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) auf das α-Methoxy-β-bromdihydroanethol, $CH_3O.C_6H_4.CH(OCH_3).CHBr.CH_3$, wurden neben einem Oel beträchtliche Mengen in langen, feinen Nadeln aus Petroläther herauskommender Krystalle erhalten, die nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 94—95° schmolzen und nach der Analyse vermuthlich ein mit etwas Dinitroverbindung verunreinigtes α-Keto-β-brom-Dihydro-nitro-anethol, $CH_3O.C_6H_3(NO_2).CO.CHBr.CH_3$, vorstellen.

0.2044 g Sbst.: 0.3048 g CO_2, 0.0668 g H_2O. — 0.1838 g Sbst.: 9.5 ccm N (10°, 747.5 mm). — 0.1808 g Sbst.: 0.1187 g AgBr.

$C_{10}H_{10}O_4NBr$.	Ber.	C 41.66,	H 3.47,	N 4.87,	Br 27.76.
	Gef.	» 40.70,	» 3.60,	» 6.10,	» 27.90.

II. α-Acetoxyl-β-brom-Dihydro-nitro-isosafrol, $NO_2.C_6H_2(CH_2O_2).CH(O.C_2H_3O).CHBr.CH_3$.

10 g Isosafroldibromid, in 50 ccm Eisessig gelöst, werden mit 10 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) versetzt und 5 Stdn. sich selbst überlassen. In Wasser gegossen, sammelt sich am Boden des Gefässes ein zähes Oel, das nach dem Waschen mit Wasser und mit wenig Alkohol durch längeres Stehenlassen mit wenig Aether in ein schwach gelb gefärbtes Pulver zerfällt, das abgesaugt, mit Alkohol gewaschen, die oben genannte Verbindung darstellt. Sie ist in Benzol

leicht, in Alkohol und Petroläther schwer löslich und bildet gelbe, prismatische Nadeln vom Schmp. 113°.

0.2031 g Sbst.: 0.3090 g CO_2, 0.0588 g H_2O. — 0.2244 g Sbst.: 8.8 ccm N (19°, 761 mm). — 0.1923 g Sbst.: 0.1041 g AgBr. — 0.1576 g Sbst.: 0.0862 g AgBr.

$C_{12}H_{12}O_6NBr$. Ber. C 41.62, H 3.47, N 4.05, Br 23.12.
Gef. » 41.43, » 3.21, » 4.45, » 23.04, 23.27.

Die Ausbeute betrug 3.1 g. Wird der Eisessig durch Essigsäureanhydrid ersetzt, wobei das Eintragen der Salpetersäure unter Kühlung erfolgen muss, so erhöht sich die Ausbeute auf 4.1 g.

Die Anwesenheit einer Acetylgruppe wurde durch die Ester- und durch die Kakodyl-Reaction bewiesen. Bei ihrer quantitativen Bestimmung ergab sich nun, dass genau das Doppelte der berechneten Menge Alkali verbraucht wurde und das durch Verdünnen mit Wasser ausgefällte Verseifungsproduct vollständig bromfrei war.

1.2608 g Sbst.: 73.0 ccm $^{n}/_{10}$-KOH.

Gef. Essigsäure 17.37, Brom 23.16.

Das Verseifungsproduct stellt schwach gelbgefärbte Nadeln vor, die sogleich den richtigen Schmp. 113—114° zeigen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Die Substanz ist gegen Permanganat sehr beständig, reagirt nicht mit Hydroxylamin und stellt, wie durch die Analyse bestätigt wird, das Oxyd des Nitro-isosafrols, $NO_2.C_6H_2(:CH_2O_2).CH\text{——}CH.CH_3$ (CH und CH durch O verbunden), dar.

0.1811 g Sbst.: 0.3579 g CO_2, 0.0696 g H_2O. — 0.1837 g Sbst.: 0.3657 g CO_2, 0.0703 g H_2O. — 0.2110 g Sbst.: 11 ccm N (21°, 759 mm).

$C_{10}H_9O_5N$. Ber. C 53.81, H 4.04, N 6.28.
Gef. » 53.87, » 4.27, » 6.00.

Bei der Einwirkung von überschüssigem alkoholischem Kali findet Verseifung des Methylenäthers statt. Es wurde ein alkalilösliches Product vom Schmp. 134—135° erhalten, das noch näher zu untersuchen ist.

Privatlaboratorium Berlin NW., Levetzowstr. 23.

596. Paul Hoering: Ueber die Dibromide aromatischer Propenylverbindungen.

IV. Mittheilung[1]): Ueber Substitution und Abspaltung der Bromatome in den Dibromiden.

(Eingegangen am 1. October 1905.)

Nachdem Pond[2]) sowie Hell[3]) an mehreren Beispielen gezeigt haben, dass die Dibromide von Propenylphenoläthern das α-Bromatom mit grosser Leichtigkeit bei der Einwirkung von Alkohol, von wässrigem Aceton und von Natriumacetat gegen O-Alkyl, resp. OH und O-Acetyl austauschen, war zu erwarten, dass die Berücksichtigung dieser Substitutionsreactionen bei dem namentlich von Hell[4]) eingehend studirten Verhalten der Dibromide verschiedener Propenylverbindungen gegen alkoholisches Alkali neue Einblicke in diese Reactionen gewinnen lassen würde.

Ich habe deshalb bei den Dibromiden des Anethols und Isosafrols und bei ihren kernbromirten Derivaten die Substituirbarkeit und die Abspaltbarkeit des α-Bromatoms nochmals einem vergleichenden Studium daraufhin unterzogen, ob diese beiden Reactionen unabhängig von einander an demselben Molekül auftreten können, oder ob jede derselben durch besondere Constitutionseigenthümlichkeiten der Verbindung verursacht ist — ob also der Unterschied im Verhalten der verschiedenen Dibromide gegen alkoholisches Kali, das nach Hell[5]) durch Eintritt von Bromatomen, sowie durch die Verschiedenartigkeit der im Kern befindlichen Radicale beeinflusst wird und mit der Reactionsfähigkeit gegen Alkohol und Wasser parallel geht, nur auf einer quantitativen oder auf einer qualitativen Verschiedenheit dieser Reactionsfähigkeiten beruht.

Ich habe zunächst durch Einwirkung von Alkohol auf die Dibromide die zum grösseren Theil schon beschriebenen und auch auf gleichem Wege erhaltenen Methyl- und Aethyl-Aether der Alkohole $R.CH(OH).CHBr.CH_3$ dargestellt, ferner durch Einwirkung von wässrigem Aceton diese Alkohole selbst und durch Einwirkung von Natriumacetat und Eisessig auch einige Acetylderivate dieser Alkohole, $R.CH(O.C_2H_3O).CHBr.CH_3$. Auch bei den im Kern bromirten Dibromiden gelangte ich ohne Schwierigkeit zu den entsprechenden

[1]) s. diese Berichte 37, 1542 [1904]; diese Berichte 38, 2296 [1905] und die vorhergehende Mittheilung.

[2]) Chem. Centralblatt 1902, I, 1162; 1903, I, 969.

[3]) Diese Berichte 37, 1128 [1904].

[4]) Vergl. diese Berichte 37, 1128 [1904]. [5]) s. Anm. 3.

Derivaten bei genügend langer und intensiver Einwirkung der Reagentien. Erst auf diese Verbindungen habe ich dann die Einwirkung von alkoholischem Kali vor sich gehen lassen, andererseits aber auch die Dibromide selbst der Einwirkung von Alkali mit möglichstem Ausschluss der substituirenden Wirkung des Alkohols unterworfen. Letzteres erreichte ich dadurch, dass ich die Dibromide entweder in ätherischer Lösung mit dem in möglichst wenig Alkohol gelösten Alkalimetall oder mit den trocknen Alkoholaten in Reaction brachte, oder sie auf einmal in eine überschüssige, kochende, alkoholische Lösung des Alkalimetalls oder Alkalihydroxyds eintrug.

Die Einwirkung von alkoholischem Alkali auf die Alkoholsubstitutionsproducte, $R.CH(OR).CHBr.CH_3$, führte, wie dies schon wiederholt festgestellt wurde, zu den Propenyläthern, $R.C(OR):CH.CH_3$, die auf diese Weise in viel besserer Ausbeute entstanden, als es bei der directen Einwirkung von Natriumäthylat auf die Dibromide meist der Fall ist, sodass auch schliesslich die Ausbeute an α-Keton fast quantitativ wurde.

Dabei zeigte sich, dass die Abspaltung des β-Bromatoms in dem Maasse schwerer wird, wie die Reactionsfähigkeit des α-Bromatoms abnimmt. Die Alkohol-Substitutionsproducte des Brom- und Dibrom-Isosafrols, die zwar erst durch langdauerndes Erhitzen mit den Alkoholen, jedoch in befriedigender Ausbeute erhalten werden, liessen sich durch alkoholisches Kali nicht mehr glatt in die Propenyläther umwandeln.

Auf dem zweiten gekennzeichneten Wege erhielt ich aus den Dibromiden ohne Schwierigkeit die gebromten Propene $R.CH:CBr.CH_3$, oder die Allylene $R.C:C.CH_3$. Es wurde noch die merkwürdige Beobachtung gemacht, dass die Allylenbildung in gewissen Fällen leicht nur aus dem Dibromid durch Einwirkung von viel überschüssigem Kali von vornherein gelingt, während das isolirte Zwischenproduct, das Propylenbromid, gegen Einwirkung des Alkalis sich sehr beständig erweisen kann.

Nach dem Mitgetheilten kann sowohl Substitution als auch Abspaltung an demselben Molekül eintreten. Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali kommen zu gleicher Zeit beide Reactionen zur Geltung; aber je nach der Reactionsfähigkeit der Dibromide nach diesen beiden Richtungen, die durch die Substitution im Kern in verschiedenem Grade beeinflusst wird, entstehen in einem Fall hauptsächlich die α Propenyläther, im anderen die β-Propenylbromide.

Ueber das überraschende, von dem der Alkohol-Substitutionsproducte abweichende Verhalten der Hydroxyl-Substitutionsproducte, $R.CH(OH).CHBr.CH_3$, und ihrer Acetylderivate gegen Alkali habe

sich bereits vorläufig berichtet[1]), und komme darauf in einer folgenden Abhandlung zurück.

Experimenteller Theil.

A. Isosafrol und seine Bromderivate.

Die Darstellung des Isosafrols aus Safrol, sowie die Gewinnung des Isosafrol- und des Bromisosafrol-Dibromids ist wiederholt beschrieben worden.

Das Dibrom-isosafrol-dibromid habe ich schon vor längerer Zeit[2]) nach dem von mir zuerst beim Anethol gefundenen Verfahren[3]) durch Eintragen von Isosafrol in einen Ueberschuss von Brom dargestellt.

30 g Isosafrol lässt man in 130 g Brom ohne Kühlung nicht zu langsam eintropfen. Jeder Tropfen verbindet sich unter Zischen und Erwärmen. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Broms hinterbleibt ein Krystallkuchen, der mehrere Male bis zur vollständigen Lösung mit Benzin (60—70°) ausgekocht wird. Beim Erkalten krystallisirt das Dibromid zum grössten Theil und fast rein heraus. Nur der erste Auszug hat etwas mehr leichter lösliche Verunreinigungen aufgenommen. Durch nochmaliges Umkrystallisiren erhält man die Verbindung ganz rein in grossen Nadeln vom Schmp. 130°. Es kann aber geschehen, dass sich neben diesem reinen Dibromid grössere Mengen eines in Benzin sehr schwer löslichen, aus Benzol in kleinen Wärzchen vom Schmp. 197—198° krystallisirenden Körpers bilden, der selbst durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzin nicht vollständig entfernt werden kann. Die Constitution dieses Körpers ist noch nicht genügend aufgeklärt. Nach seiner Zusammensetzung bezeichne ich ihn vorläufig als Isosafrol-pentabromid.

B. Einwirkung von Alkohol.

Zur Darstellung der Alkohol-Substitutionsproducte wurden die Dibromide 2—3 Stdn. mit dem entsprechenden Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt. Die Isolirung erfolgt durch Verjagen des grösseren Theiles Alkohol, Eingiessen des Rückstandes in Wasser, Ausäthern, Trocknen und Destilliren im Vacuum. Die höher bromirten Derivate scheiden sich schon beim Erkalten oder nach Einengen der alkoholischen Lösung krystallinisch ab. Die Dibromide des Brom- und Di-

---

[1]) Diese Berichte 38, 2296 [1905].

[2]) Hoering, Inaug.-Dissert., S. 65 [1897].

[3]) Vergl. diese Berichte 37, 1549 [1904].

brom-Isosafrols werden durch kurzdauerndes Erhitzen mit Alkohol nicht verändert.

Es sei hier daran erinnert, dass die Alkoholsubstitutionsproducte beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck Alkohol abspalten und in die gebromten Propene $R.CH:CBr.CH_3$ übergehen. Diese Alkoholabspaltung kann mitunter schon bei der Vacuum-Destillation erfolgen[1], sodass eine Isolirung des Alkohol-Substitutionsproductes in diesem Fall auf diese Art unmöglich wird.

Anschliessend an die Beschreibung der Alkohol-Substitutionsproducte sei gleich über die Abspaltung ihres β-Bromatoms durch Alkali berichtet.

Das α-Methoxy-β-brom-dihydroisosafrol, $(CH_2O_2:)C_6H_3.CH(OCH_3).CHBr.CH_3$, das bisher noch nicht in reinem Zustande erhalten worden war[2]), stellt ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel dar, das bei 11 mm von 166—169°, bei 8 mm von 158—164° siedet.

0.3692 g Sbst.: 0.2511 g AgBr.

$C_{11}H_{13}O_3Br$. Ber. Br 28.9. Gef. Br 29.28.

Das α-Aethoxy-β-brom-dihydroisosafrol[2]) wurde mit 95 pCt. Ausbeute als farbloses Oel erhalten, das bei 18 mm von 175—178°, bei 10 mm von 165—170° siedet.

0.3435 g Sbst.: 0.3082 g AgBr. — 0.1800 g Sbst.: 0.2298 g AgBr.

$C_{12}H_{15}O_3Br$. Ber. Br 53.91. Gef. Br 53.86, 54.33.

Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck spalten diese Verbindungen Alkohol ab.

Das α-Aethoxy-β-brom-Dihydro-brom-isosafrol,

$(CH_2O_2:)C_6H_2Br.CH(OC_2H_5).CHBr.CH_3$,

zeigte den Schmp. 60—61°, während Pond, Erb und Ford[3]) den nur wenig verschiedenen Werth 58—60° angeben.

Das α-Methoxy-β-brom-Dihydro-dibrom-isosafrol,

$(CH_2O_2:)C_6HBr_2.CH(OCH_3).CHBr.CH_3$,

wurde durch 2-stündiges Kochen von 5 g Dibromisosafroldibromid mit 30 g Methylalkohol am Rückflusskühler erhalten. Beim Erkalten krystallisirt die Verbindung in grossen, prächtigen Krystallen vom Schmp. 111° aus. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

0.1862 g Sbst.: 0.2423 g AgBr. — 0.1702 g Sbst.: 0.2221 g AgBr. — 0.1950 g Sbst.: 0.2222 g CO_2, 0.0454 g H_2O.

$C_{11}H_{11}O_3Br_3$. Ber. C 30.63, H 2.57, Br 55.66.

Gef. » 31.10, » 2.60, » 55.40, 55.50.

[1]) Vergl. Hell, diese Berichte 29, 689 [1896].

[2]) Chem. Centralblatt 1903, I, 1162.

[3]) Chem. Centralblatt 1903, I, 1162.

Die entsprechende Aethoxyverbindung krystallisirt in schönen, grossen Tafeln vom Schmp. 89°.

0.2435 g Sbst.: 0.3082 g AgBr. — 0.1800 g Sbst.: 0.2298 g AgBr.

$C_{12}H_{13}O_3Br_3$. Ber. Br 53.91. Gef. Br 53.9, 54.3.

Abspaltbarkeit des β-Bromatoms in den Alkohol-Substitutionsproducten, R.CH(OR).CHBr.CH_3.

Propenyläther des Isosafrols, $(CH_2O_2:)C_6H_3.C(OC_2H_5):CH.CH_3$.

Die Abspaltung des β-Broms aus dem α-Aethoxy-β-brom-dihydroisosafrol erfolgt am besten durch mehrstündiges Erhitzen der alkoholischen Lösung mit einem Ueberschuss von Alkali in einem Autoclaven bei 100°. Die Verwendung von Natriumäthylat oder von Kaliumhydroxyd ergiebt dasselbe Resultat. In beiden Fällen wurden aus 20 g Aethoxyverbindung etwas mehr als 13 g des bei 10 mm Druck von 143—145° siedenden Propenyläthers erhalten, d. i. 94 pCt. der Theorie.

0.2163 g Sbst.: 0.5557 g CO_2, 0.1343 g H_2O.

$C_{12}H_{14}O_3$. Ber. C 69.90, H 6.79.
Gef. » 70.11, » 6.89.

Zur Umwandelung in das α-Keton, $(CH_2O_2:)C_6H_3.CO.CH_2.CH_3$, wurde der Propenyläther einige Zeit mit der dreifachen Menge 20-procentiger Salzsäure auf dem Wasserbade digerirt und dann so lange auf der Schüttelmaschine geschüttelt, bis sich alles in eine feste, krystallinische Masse verwandelt hatte. Dies Product zeigt bereits den Schmp. 38° und entsteht quantitativ: aus 7 g Aether 6 g Keton.

0.1562 g Sbst.: 0.3887 g CO_2, 0.0849 g H_2O.

$C_{10}H_{10}O_3$. Ber. C 67.42, H 5.62.
Gef. » 67.86, » 6.04.

Ueber die Einwirkung von 2 Mol.-Gew. alkoholischem Natriumäthylat auf das Isosafroldibromid zur Darstellung des α-Ketons nach dem Verfahren von Wallach und Pond[1]), siehe S. 3473.

α-Aethoxy-β-brom-Dihydro-brom-isosafrol wurde mit überschüssigem, alkoholischem Kaliumhydroxyd im ganzen etwa 60 Stdn. gekocht, bis sich in der inzwischen mehrfach filtrirten Lösung kein Bromkalium mehr abschied. Das gewonnene Oel zeigte bei der Analyse zwar eine weitgehende, aber nicht vollständige Abspaltung des β-Bromatoms.

0.2163 g Sbst.: 0.1550 g AgBr.

$C_{12}H_{13}O_3Br$. Ber. Br 28.05. Gef. Br 30.5.

---

[1]) Diese Berichte 28, 1719 [1895].

Das Oel wurde längere Zeit mit verdünnter Salzsäure stehen gelassen: es bildeten sich vorübergehend einige Krystalle, die aber wieder zerflossen. Aus der Schmiere konnte kein reines α-Keton abgeschieden werden.

Auch die Methoxy- und Aethoxy-Verbindungen des Dibrom-isosafrols wurden längere Zeit mit alkoholischem Kaliumhydroxyd und Natriumäthylat gekocht. Es schieden sich nur geringe Mengen Alkalibromid ab, die meiste Substanz wurde unverändert wiedergewonnen. Bei 100° im Druckrohr erfolgte wohl eine Einwirkung, doch konnten keine reinen Umsetzungsproducte isolirt werden, da neben unverändertem Ausgangsmaterial Bildung alkoholischer Producte unter theilweiser Verschmierung eintrat.

C. Einwirkung von Wasser.

Von den α-Oxy-β-brom-Derivaten des Isosafrols und Anethols ist bisher nur dasjenige des Bromisosafrols[1]) beschrieben worden. Ihre Darstellung erfolgt bekanntlich durch Kochen der Dibromide mit wässriger Acetonlösung[2]). Ich habe es zweckmässig gefunden, durch Zusatz von gekörntem Marmor den entstehenden Bromwasserstoff zu binden. Da sich in diesem Falle alsbald eine concentrirte Bromcalciumlösung am Boden des Gefässes abscheidet, so muss dieselbe nach einiger Zeit entfernt und durch frisches Wasser ersetzt werden. Bei den schwerer reagirenden, kernbromirten Dibromiden muss zur Erzielung einer vollständigen Umsetzung lange Zeit erhitzt und eine möglichst wässrige Acetonlösung angewendet werden, damit auch eine genügend hohe Temperatur erreicht werden kann. Die nicht krystallisirenden Hydroxyl-Derivate können nur in der Weise isolirt werden, dass nach Verjagen des Acetons in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und der Aether im Vacuum möglichst vollständig verdunstet wird.

α-Oxy-β-brom-dihydroisosafrol, $(CH_2O_2:)C_6H_3.CH(OH).CHBr.CH_3$.

Für die Darstellung dieser Verbindung geht man am besten direct vom Isosafrol aus. 200 g Isosafrol werden mit 400 g wasserfreiem Aether unter guter Kühlung und kräftigem Rühren allmählich mit 200 g Brom versetzt, sodann der Aether abgesaugt und das zurückbleibende Oel (406 g) in 800 g Aceton gelöst und mit 200 g Wasser und 65 g gekörntem Marmor versetzt. Es beginnt schon in der Kälte Kohlensäureentwickelung. Nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde die abgeschiedene Bromcalcium-Lauge entfernt, nochmals mit 130 g Wasser 2 Stunden erhitzt und das nach dem Abdestilliren des Acetons abgeschiedene Oel von der wässrigen Lösung ge-

[1]) Pond und Siegfried, Chem. Centralblatt 1903, I, 969.
[2]) Siehe auch Hell, diese Berichte 37, 1128 [1904].

trennt, mit Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 312 g (ber. 320 g). Vom Marmor wurden etwa 50 g verbraucht. Eine weitere Reinigung der erhaltenen Oxy-Verbindung ist nicht möglich, da sie sich auch im Vacuum nicht destilliren lässt; deshalb konnten bei der Analyse keine scharf stimmenden Werthe erhalten werden.

0.2180 g Sbst.: 0.1489 g AgBr. — 0.2190 g Sbst.: 0.1486 g AgBr.

$C_{10}H_{11}O_3Br$. Ber. Br 30.88. Gef. Br 29.1, 28.9.

α-Oxy-β-brom-Dihydro-brom-isosafrol,
$(CH_2O_2:)C_6H_2Br.CH(OH).CHBr.CH_3$,

zeigte nach den Angaben von Pond und Siegfried den richtigen Schmp. 89°. Diese Autoren haben schon die Leichtabspaltbarkeit des β-Bromatoms in dieser Verbindung durch alkoholisches Kali beobachtet[1]).

α-Oxy-β-brom-Dihydro-dibrom-isosafrol,
$(CH_2O_2:)C_6HBr_2.CH(OH).CHBr.CH_3$.

Für die Darstellung dieser Verbindung bewährte sich am besten folgendes Verfahren: 30 g Dibromisosafroldibromid, 80 g Aceton und 40 g Wasser wurden bei Gegenwart von Marmor 8—9 Stunden erhitzt. Die Abnahme des Marmors beträgt dann 3.08 g (ber. 3.12 g). Nach dem Abdestilliren des Acetons, zuletzt im Vacuum, wird das Oel nochmals mit Aether aufgenommen, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und der Aether im Vacuum wieder verdampft. Das Oxybromid hinterbleibt als eigenthümlich glasartige Masse, die trotz der bräunlichen Farbe vollkommen klar durchsichtig ist. Sie lässt sich eben noch mit dem Messer schneiden, springt dabei aber mitunter spröde aus einander. Lose, auf einen Haufen geschichtete Stücke waren nach 24 Stunden zu einem einzigen Klumpen zusammengesintert und nach 48 Stunden hatten sie wieder eine ebene, einheitliche Oberfläche angenommen. In gelinder Wärme wird die Masse dünnflüssig.

0.1704 g Sbst.: 0.2339 g AgBr.

$C_{10}H_9O_3Br_3$. Ber. Br 57.53. Gef. Br 58.4.

Der hohe Bromgehalt rührt vermuthlich von einer Beimengung an Isosafrolpentabromid[2]) her.

α-Oxy-β-brom-dihydroanethol, $CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CHBr.CH_3$.

Diese Verbindung wurde in der üblichen Weise aus Anetholdibromid durch Erhitzen in wässriger Acetonlösung dargestellt und bildet ein schwach gelbgefärbtes Oel, das sich weder im Vacuum destilliren lässt, noch auch zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Aus 20 g Dibromid wurden 15.3 g (15.9 g ber.) erhalten.

0.1925 g Sbst.: 0.1455 g AgBr.

$C_{10}H_{13}O_2Br$. Ber. Br 32.65. Gef. Br 32.19.

[1]) Siehe diese Berichte 38, 2297 [1905].

[2]) Siehe S. 3466.

D. Einwirkung von Natriumacetat.

Die Einwirkung des Natriumacetats auf die Dibromide in Eisessiglösung erfolgt in der Hitze sehr leicht. Auch wenn genau ein Mol.-Gew. einwirkt, wird häufig auch das zweite Bromatom schon theilweise ersetzt. Hierbei bildet sich, wie später gezeigt werden wird, kein Glykoldiacetat, sondern das β-Acetylglykol. Selbst das sehr schwer reagirende Propenylbenzoldibromid[1]) kann durch Natriumacetat und Eisessig in eine Monacetylverbindung umgewandelt werden.

α-Acetoxy-β-brom-dihydroisosafrol,
$(CH_2O_2:)C_6H_3.CH(O.C_2H_3O).CHBr.CH_3$.

64.4 g Isosafroldibromid wurden mit einer Lösung von 16.4 g Natriumacetat in 100 g Eisessig einige Zeit zum Sieden erhitzt. Das sich rasch abscheidende Bromnatrium wird dann abgesaugt (20.5 g), der Eisessig im Vacuum grösstentheils abdestillirt, der mit Aether aufgenommene Rückstand nach dem Waschen mit Wasser und Bicarbonatlösung im Vacuum vom Aether befreit. Es hinterblieben 55 g eines dicklichen Oels, das sich nicht weiter reinigen liess. Die Analyse der Acetylverbindung giebt keine gut stimmenden Zahlen, was wahrscheinlich darauf beruht, dass zum Theil auch eine Umsetzung des β-Bromatoms stattgefunden hat.

0.3467 g Sbst.: 0.1981 g AgBr.

$C_{12}H_{13}O_4Br$. Ber. Br 26.57. Gef. Br 24.31.

Beim Versuche, das Oel im Vacuum zu destilliren, trat Abspaltung von Essigsäure[2]) ein, und es wurde bei nochmaliger Destillation ein bei 12 mm Druck von 155—162° übergehendes Oel erhalten, das mit Isosafrol-β-bromid[3]), $(CH_2O_2:)C_6H_3.CH:CBr.CH_3$, identisch ist.

α-Acetoxy-β-brom-Dihydro-brom-isosafrol,
$(CH_2O_2:)C_6H_2Br.CH(O.C_2H_3O).CHBr.CH_3$.

Eine kochende Lösung von 35 g Bromisosafroldibromid in 35 g Eisessig wurde mit der kochenden Lösung von 6.5 g Natriumacetat in 15 g Eisessig versetzt und einige Minuten im Kochen erhalten. Sehr rasch tritt Bromnatrium-Abscheidung ein. Nach einer Viertelstunde wurde in kaltes Wasser gegossen, und das abgeschiedene Oel ausgeäthert; aus dem Aether wurden nach der üblichen Reinigung beim Verdunsten 21.5 g Krystalle erhalten, die sofort nach dem Waschen mit etwas Aether-Petroläther den Schmp. 71—73° zeigten (Pond-Siegfried 73—74°). Die Mutterlauge hinterlässt 12 g eines nicht erstarrenden Oels, das bei der Verseifung mit alkoholischer Lauge statt des zu erwartenden öligen Oxyds[4]) ein Product lieferte, das nach der Destillation

---

[1]) Hell, diese Berichte 36, 206 [1903].

[2]) Vergl. Hell, diese Berichte 29, 681 [1896].

[3]) Dissertation Hoering, S. 49.

[4]) Vergl. die folgende Mittheilung.

im Vacuum krystallinisch erstarrte, nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp. 101—102° zeigte und durch Mischungsschmelzpunkt sich als Brom-isosafrol-β-keton erwies.

α-Acetoxy-β-brom-Dihydro-dibrom-isosafrol,
$(CH_2O_2:)C_6HBr_2.CH(O.C_2H_3O).CHBr.CH_3$.

Zu einer kochenden Lösung von 20 g Dibromisosafroldibromid in 20 g Eisessig wurde eine Lösung von 4 g Natriumacetat in 10 g Eisessig hinzugefügt und eine halbe Stunde im Sieden erhalten. Die Bromnatrium-Abscheidung beginnt nach 2—3 Minuten. Das beim Eingiessen in 100 ccm kaltes Wasser ausgeschiedene Oel erstarrt schnell zum grössten Theil und bildet nach dem Verrühren mit Aether eine feste, weisse Masse. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzin wurde ein Theil ganz rein, Schmp. 140—142°, ein Theil bleibt aber etwas unreiner vom niedrigeren Schmp. 135—140°. Die reine Verbindung ergab:

0.1542 g Sbst.: 0.1888 g AgBr.
$C_{12}H_{11}O_4Br_3$. Ber. Br 52.27. Gef. Br 52.1.

α-Acetoxy-β-brom-propyl-Benzol,
$C_6H_5.CH(O.C_2H_3O).CHBr.CH_3$.

55.6 g Propenylbenzoldibromid wurden mit 10 g Natriumacetat in Eisessiglösung eine Stunde erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie beim Isosafroldibromid. Das erhaltene Oel liess sich unter geringer Zersetzung (Abspaltung von Essigsäure) bei 13 mm Druck von 140—150° überdestilliren. Bei nochmaliger Destillation ging es bei 11 mm Druck von 142—145° farblos und klar über. Spec. Gewicht bei 19.5° = 1.388. Die Analyse ergab in Folge der schon früher erwähnten Essigsäureabspaltung einen etwas zu hohen Bromgehalt.

0.1943 g Sbst.: 0.1480 g AgBr.
$C_{11}H_{13}O_2Br$. Ber. Br 31.1. Gef. Br 32.4.

Austausch des β-Bromatoms in den Substitutionsderivaten.

In den α-Acetoxy-β-brom-Derivaten des Brom- und des Dibrom-Isosafrols konnte das β-Bromatom durch mehrstündiges Erhitzen mit Natriumacetat in Eisessiglösung durch die Acetylgruppe ersetzt werden; dabei wurde aber gleichzeitig die α-Acetylgruppe abgespalten, da die erhaltenen Reactionsproducte identisch mit den Eisessig-Additionsproducten der Propylenoxyde[1]) sind. Aus den Oxyverbindungen erfolgte eine Bromnatrium-Abspaltung überraschender Weise viel schwieriger. Die α-Methoxyverbindungen widerstanden der Einwirkung vom Natriumacetat in Eisessiglösung und auch in alkoholischer Lösung bei 120° im Rohr.

---

[1]) Siehe Mittheilung V, S. 3483.

Aus Bromisosafrol-α-acetoxy-β-bromid wurde ein farbloses, dickes Oel erhalten.

0.1900 g Sbst.: 0.1123 g AgBr.

$C_{12}H_{13}O_5Br$. Ber. Br 25.22. Gef. Br 25.2.

Das Dibrom-isosafrol-Derivat lieferte Krystalle vom Schmp. 185—188°, die sich nach der Analyse und durch Mischungsschmelzpunkt mit dem Eisessig-Additionsproduct des Oxyds $(CH_2O_2:)C_6HBr_2.CH(OH).CH(O.C_2H_3O).CH_3$ (Schmp. 187—190°) identisch erwiesen.

0.1000 g Sbst.: 0.0941 g AgBr.

Monoacetat, $C_{12}H_{12}O_5Br_2$. Ber. Br 40.38.

Diacetat, $C_{14}H_{14}O_6Br_2$. Ber. Br 36.51. Gef. Br 40.0.

E. Einwirkung von Alkali.

Isosafrol-dibromid. 32.2 g Isosafroldibromid wurden in 50 ccm trocknem Aether mit einer Lösung von 2.3 g Natrium (1 Atomgew.) in 50 g absolutem Alkohol auf dem Wasserbade bis zur neutralen Reaction erwärmt. Bei der üblichen Aufarbeitung geht bei der Vacuumdestillation ein farbloses Oel bei 11 mm Druck von 155—165° über, das bei nochmaliger Destillation grösstentheils von 156—157° siedet. Ausbeute 21.1 g.

0.1922 g Sbst.: 0.1410 g AgBr.

$(CH_2O_2:)C_6H_3.CH(OC_2H_5).CHBr.CH_3$. Ber. Br 27.87. Gef. Br 31.22.

$(CH_2O_2:)C_6H_3.CH:CBr.CH_3$. Ber. Br 33.19.

Das Oel enthält nach diesem Analysenresultat 68 pCt. Isosafrol-β-bromid neben 32 pCt. der Aethoxyverbindung.

20 g Isosafroldibromid wurden in 50 g trocknem Aether mit aus 1.4 g Natrium bereitetem, trocknem Natriumäthylat 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Bei der Vacuumdestillation ging zwischen 147—153° bei 9 mm Druck ein farbloses Oel über, das, nochmals destillirt, bei 8 mm von 145—148° siedete.

0.1694 g Sbst.: 0.1287 g AgBr.

Gef. Br 32.33.

Aus diesem Resultat berechnet sich ein Gehalt von 83.8 pCt. Isosafrol-β-bromid und nur 16.2 pCt. Aethoxyverbindung.

Eine Nachprüfung der von Wallach und Pond beschriebenen Darstellung[1]) des α-Ketons aus dem Isosafroldibromid durch Einwirkung von überschüssigem, alkoholischem Natriummethylat gestaltete sich wie folgt:

35 g Isosafroldibromid wurden mit einer Auflösung von 10 g Natrium in 140 g wasserfreiem Methylalkohol 6 Stunden zum Sieden erhitzt, dann der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser-

[1]) Diese Berichte 28, 2719 [1895].

dampf abgeblasen. Das übergegangene farblose Oel wurde mit Aether aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum fractionirt. Es wurden folgende Fractionen erhalten:

I.	138—140°	bei 11 mm Druck	4.6 g
II.	140—142°		6.0 »
III.	142—147°		5.2 »
IV.	147—149°		1.7 »
	138—149°		17.5 g.

Keine dieser Fractionen wurde beim Stehen in einer Kältemischung fest. Oximbildung trat nicht ein, sodass also noch kein α-Keton zugegen war. Das Reactionsproduct war stark bromhaltig.

0.1872 g Sbst.: 0.4372 g CO_2, 0.0936 g H_2O. — 0.2168 g Sbst.: 0.0426 g AgBr.

II. Fract.: Gef. C 63.7, H 5.59, Br 8.36.

Diese Zahlen stimmen gut auf ein Gemisch von etwa 25 pCt. des Isosafrol-β-bromids mit 75 pCt. Propylenmethyläther, $(CH_2O_2:).C_6H_3.C(OCH_3):CH.CH_3$. Beim Schütteln dieses Products mit verdünnter Salzsäure schied sich daher das entstandene α-Keton nicht fest ab. Ueber die quantitative Gewinnung desselben aus dem Dibromid wurde schon im Vorhergehenden berichtet[1]).

Brom-isosafrol-dibromid. Bei der Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Natriummethylat, gewonnen durch Auflösung von Natrium in möglichst wenig Methylalkohol, auf eine ätherische Lösung des Brom-isosafrol-dibromids wurde ein Oel erhalten, in welchem sich Krystalle bildeten. Dieselben zeigten nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Methylalkohol den Schmp. 65°. Die Analyse stimmt auf die ungesättigte Verbindung $CH_2O_2:C_6H_2Br.CH:CBr.CH_3$.

0.1806 g Sbst.: 0.2143 g AgBr.

Gef. Br 50.5.

$C_{11}H_{12}O_3Br_2$. Ber. Br 45.44.

$C_{10}H_8O_2Br_2$. Ber. Br 49.98.

In dem Oele war noch die Methoxyverbindung enthalten, deren schwierige Reinabscheidung nicht weiter versucht wurde.

Bei der Wiederholung dieses Versuchs mit Natriumäthylat war der Verlauf ähnlich, nur bildete sich mehr schmierige Masse, und die ausgeschiedenen Krystalle konnten nach mehrmaligem Umkrystallisiren nur auf den Schmp. 57—65° gebracht werden.

Es wurden nun 10 g Bromisosafroldibromid in einen grossen Ueberschuss bereits im Kochen befindlichen alkoholischen Kalis auf einmal eingetragen und kurze Zeit weiter gekocht. Es tritt sofort

---

[1]) Siehe S. 3468.

lebhafte Abscheidung von Bromkalium ein. Ein grosser Theil des Alkohols wurde nun abdestillirt, dann wurde mit Wasser verdünnt, das ausgefallene Oel mit Aether aufgenommen, getrocknet und im Vacuum destillirt. Es ging bis auf einen geringen Rückstand bei 12 mm Druck von 178—185° über. Das Destillat (5.3 g) erstarrte in Eis. Aus Petroläther (27—35°) umkrystallisirt, zeigte es den Schmp. 52—55°, nach nochmaligem Umkrystallisiren 56—59°, blieb aber etwas schmierig. Die Analyse zeigt, dass das Allylenderivat $(CH_2O_2:)C_6H_2Br.C:C.CH_3$ entstanden ist.

0.1508 g Sbst.: 0.1218 g AgBr.

$C_{10}H_7O_2Br$. Ber. Br 33.45. Gef. Br 34.4.

Dibrom-isosafrol-dibromid. Dasselbe bleibt bei längerem Kochen mit trocknem Natriumäthylat in ätherischer oder Toluollösung unverändert. Es wurden nun 8 g des Dibromids fein gepulvert, auf einmal in überschüssiges, kochendes Natriummethylat eingetragen (1.5 g Natrium in 50 g Methylalkohol) und 1½ Stunden gekocht. Das Dibromid geht nur schwer in Lösung, unter gleichzeitiger Abspaltung von Bromnatrium. Beim Erkalten schieden sich aus der filtrirten Lösung kleine Körnchen vom Schmp. 96—100° und feine Nadeln vom Schmp. 150—160° ab.

Die Körnchen wurden möglichst herausgesucht und nochmals umkrystallisirt. Sie behielten dabei ihren Schmp. 95—98°, reichten aber zur weiteren Untersuchung nicht aus. Die Nadeln sind in Methylalkohol sehr schwer löslich, lassen sich aber gut aus Chloroform umkrystallisiren. Sie kommen daraus in feinen, filzigen, lockeren Nadeln vom Schmp. 153—154° heraus.

0.1439 g Sbst.: 0.1612 g CO_2, 0.0260 g H_2O. — 0.1684 g Sbst.: 0.1875 g CO_2, 0.0290 g H_2O. — 0.1680 g Sbst.: 0.2383 g AgBr.

$C_{10}H_7O_2Br_3$.	Ber.	C 30.08,	H 1.77,	Br 60.13.
	Gef.	» 30.60, 30.40,	» 2.00, 1.90,	» 60.30.

Es ergiebt sich aus dieser Analyse, dass ein Bromatom abgespalten und die Verbindung $(CH_2O_2:)C_6H_2Br.CH:CBr.CH_3$ entstanden ist. Ausserdem zeigt dieser Versuch, dass das Propenylbromid gegen kochendes, alkoholisches Natriummethylat beständig ist.

Ein ähnlicher Versuch mit methylalkoholischem Kaliumhydroxyd ergab ebenfalls die Verbindung vom Schmp. 153—154° und eine Spur eines höher schmelzenden Körpers, der mit äthylalkoholischem Kaliumhydroxyd in grösserer Menge entsteht (das Allylenderivat). Die β-Bromverbindung hat ein Vierteljahr in einem bromwasserstoffhaltigen Exsiccator gestanden, ohne entsprechend dem von mir beim Dibromanethol-β-bromid beobachteten Vorgange[1]) durch Sauerstoffaufnahme in ein Keton R.CO.CHBr.CH_3 überzugehen.

[1]) Vergl. Hoering, diese Berichte 37, 1557 [1904].

Bei der Einwirkung von kochendem alkoholischem Natriumäthylat im Ueberschuss entsteht aus dem Dibromisosafroldibromid das Allylenderivat $(CH_2O_2:)C_6HBr_2.C:C.CH_3$. Es scheidet sich aus der kochenden Lösung neben dem Bromnatrium allmählich ein dicker Krystallbrei ab, der sogleich den Schmp. 178—179° besitzt und nach dem Umkrystallisiren aus Benzin weisse Nadeln vom Schmp. 180—181° bildet. Bei der Einwirkung einer äthylalkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd bildet sich derselbe Körper, daneben entstehen aber auch geringe Mengen feiner, seidenartiger Nadeln vom Schmp. 150°, die das schon beschriebene Propylenderivat darstellen. Bringt man aber eine alkoholische Kaliumäthylatlösung zur Einwirkung, so bildet sich hauptsächlich die letzte Verbindung, während das Allylenderivat nur in geringer Menge entsteht. Bei allen diesen Versuchen wurde der schon früher erwähnte Körper vom Schmp. 95—100° gleichfalls in sehr geringer Menge beobachtet.

Analyse des Allylenderivats. (Schmp. 180—181°.)

0.1445 g Sbst.: 0.2000 g CO_2, 0.0272 g H_2O. — 0.1273 g Sbst.: 0.1773 g CO_2, 0.0216 g H_2O. — 0.0880 g Sbst.: 0.1030 g AgBr. — 0.1220 g Sbst.: 0.1423 g AgBr.

$C_{10}H_6O_2Br_2$.	Ber.	C 37.74,	H 1.90,	Br 50.29.
	Gef.	» 37.70, 38.00,	» 2.10, 1.90,	» 49.80, 49.60.

Das Allylenderivat addirt in Schwefelkohlenstofflösung auch bei gelindem Erwärmen nur zwei Atome Brom; beim Allylenderivat des Isosafrols machte ich zuerst eine derartige Beobachtung, die inzwischen auch in anderen Fällen bekannt geworden ist. Die nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs zurückbleibende graubraune Masse $(CH_2O_2:)C_6HBr_2.CBr:CBr.CH_3$(?) lässt sich durch Umkrystallisiren aus Benzin und Entfärben mit Thierkohle nur schwer reinigen. Der Schmelzpunkt steigt auf 126—128°.

0.1738 g Sbst.: 0.2691 g AgBr.

$C_{10}H_6O_2Br_4$. Ber. Br 66.94. Gef. Br 65.90.

Molekulargewichtsbestimmung:

1. Einwaage 0.0971 g Sbst: 0.105° Dep.
2. » 0.1004 g Sbst.: 0.10° Dep. in 12.70 g Benzol.

Gef. 1. 357, 2. 387. Mittel 372. Ber. 478.

Bei zweistündigem Erwärmen von Dibromisosafroldibromid mit Pyridin auf dem Wasserbade wurde das meiste Dibromid unverändert wiedergewonnen, der Rest war verharzt.

Zum Schluss möchte ich den HHrn. DDr. Grälert und Kippe für ihre Unterstützung bei dieser Arbeit meinen Dank aussprechen.

Dr. P. Hoering's Privatlaboratorium, Berlin NW. 87.

597. Paul Hoering:

Ueber die Dibromide aromatischer Propenylverbindungen.
V. Mittheilung: Ueber die Oxyde der Propenylverbindungen und ihre Umsetzungen.

(Eingegangen am 1. October 1905.)

Während die aus den Dibromiden durch Einwirkung von Alkohol leicht erhältlichen Aether $R.CH(OR).CHBr.CH_3$ bei der Einwirkung von alkoholischem Kali das β-Bromatom nur schwierig unter Bildung der Propylenäther $R.C(OR):CH.CH_3$ abspalten, erfolgt bei den Alkoholen selbst und bei ihren Acetylderivaten diese Abspaltung ausserordentlich leicht, und es entstehen die Propylenoxyde $R.\underbrace{CH.CH}_{O}.CH_3$.

Die Einzelheiten zu dieser schon in einer vorläufigen Mittheilung [1]) berichteten Reaction folgen im experimentellen Theil dieser Abhandlung. Dieselbe soll noch durch die folgenden Beobachtungen über die Umsetzungen der Alkohole $R.CH(OH).CHBr.CH_3$, ihrer Alkyl- und Acetyl-Derivate, sowie der Propylenoxyde ergänzt werden.

Ich habe mich hauptsächlich mit den Dibromiden des Isosafrols, des Bromisosafrols und des Dibromisosafrols, sowie mit den entsprechenden Anetholderivaten beschäftigt. Mehrere der folgenden Umsetzungen wurden meist nur an den Dibromiden des Brom- und Dibrom-Isosafrols ausgeführt, weil nur bei diesen die entsprechenden Umsetzungsproducte krystallisirt sind.

Alle drei genannten Substitutionsderivate der Dibromide werden durch Bromwasserstoff in Eisessiglösung in die ursprünglichen Dibromide, durch Chlorwasserstoff in die entsprechenden Chlorobromide mit leicht beweglichem Chloratom verwandelt. Sie verhalten sich also ebenso wie die entsprechenden Derivate des Bromisoeugenoldibromids, wie dies bereits Auwers [2]) gezeigt hat.

---

[1]) s. diese Berichte 38, 2296 [1905]. Bei Absendung dieser Mittheilung war mir entgangen, dass kurz zuvor Tiffeneau und Fourneau (vergl. Chem. Centralblatt 1905, II, 235, 237) über eine ähnliche Reaction Mittheilung gemacht haben. Sie berichten auch über die Umlagerung der erhaltenen Propylenoxyde durch blosses Erhitzen. Die Priorität für die Beobachtung einer solchen pyrogenen Umlagerung kommt jedoch Ipatiew zu, der bereits in diesen Berichten 36, 2014 [1903] über die Umlagerung des Aethylenoxyds und seines nächsten Homologen berichtete. Er bezeichnet diese Reaction, die beim Durchleiten der Dämpfe durch ein Glasrohr bei 500° beginnt, bei Gegenwart von Aluminiumoxyd als Contactsubstanz aber schon bei 200—300° vor sich geht, als Contactmetamerisation. Vergl. dazu auch Nef, Ann. d. Chem. 335, 193.

[2]) Diese Berichte 35, 114 [1902].

Bei diesen Derivaten wurde ferner das auffallende Verhalten beobachtet, dass das β-Bromatom nur in den acetylirten Alkoholen R.CH(O.C_2H_3O).CHBr.CH_3 durch Natriumacetat ersetzbar ist[1]); es entsteht dabei aber nicht Glykoldiacetat, sondern das β-Monoacetat. Durch Verseifung erhält man aus diesem das Glykol R.CH(OH).CH(OH).CH_3. Beide Verbindungen reagiren ebenfalls leicht mit Bromwasserstoff und Eisessig und ersetzen mit grosser Leichtigkeit das α-Hydroxyl durch Halogen. Dabei wird aber auch das Glykol am β-Hydroxyl acetylirt, sodass aus beiden Körpern dieselben Reactionsproducte, die Acetylderivate der isomeren β-Alkohole R.CHBr.CH(OH).CH_3 entstehen. Dass sie die Constitution R.CHBr.CH(O.$COCH_3$).CH_3 besitzen, ergiebt sich mit Sicherheit daraus, dass sie mit den Acetylderivaten der α-Alkohole, dem Ausgangsmaterial, aus dem sie gewonnen werden, isomer sind. Zu diesen Glykolderivaten führt noch ein zweiter, sehr glatter Weg von den Propylenoxyden aus. Dieselben addiren mit grosser Leichtigkeit Bromwasserstoff, Acetylbromid und Eisessig. Es hat sich dabei herausgestellt, dass die Brückenbindung zwischen dem Sauerstoff und den beiden Kohlenstoffen stets am α-Kohlenstoffatom gelöst wird. Die Bromacetyl-Additionsproducte sind nämlich identisch mit den eben angeführten Acetylderivaten der β-Alkohole R.CHBr.CH(O.COCH_3).CH_3, die Additionsproducte des Eisessigs identisch mit den zuvor angeführten β-Acetylglykolen, und werden auch aus den Bromacetyl-Additionsproducten durch Austausch des α-Broms gegen Wasser gewonnen.

Die Anlagerung des Bromwasserstoffs, die in Benzollösung ausgeführt wurde, führt nach den Eigenschaften der sehr zersetzlichen Additionsproducte evident zu Isomeren der α-Alkohole, zu den β-Alkoholen R.CHBr.CH(OH).CH_3; folgende Reactionsgleichungen veranschaulichen diese Reactionen:

$$\text{I.}\quad \text{R.}\underbrace{\text{CH.CH}}_{\text{O}}\text{.CH}_3 + \text{HBr} = \text{R.CHBr.CH(OH).CH}_3,$$

$$\text{II.}\quad \text{R.}\underbrace{\text{CH.CH}}_{\text{O}}\text{.CH}_3 + \text{CH}_3\text{.COBr} = \text{R.CHBr.CH(O.COCH}_3\text{).CH}_3,$$

$$\text{III.}\quad \text{R.}\underbrace{\text{CH.CH}}_{\text{O}}\text{.CH}_3 + \text{CH}_3\text{.COOH} = \text{R.CH(OH).CH(O.COCH}_3\text{).CH}_3.$$

In den nach Gleichung I erhaltenen α-Brom-β-oxy-Verbindungen ist das α-Bromatom durch die benachbarte Hydroxyl-Gruppe derartig leicht beweglich, dass diese Verbindungen sich unter freiwilliger Bromwasserstoffabspaltung zersetzen. Nur bei dem Dibromisosafrolderivat,

[1]) Vergl. Mitth. IV, S. 3472.

dessen Dibromid mit Wasser, Alkohol usw. ebenfalls schwer reagirt, konnte das α-Brom-β-oxy-Derivat in reinem Zustand isolirt werden. Leichter fassbar sind die Bromacetylderivate. Beim Dibromisosafrol und Bromisosafrol konnten sie mit Wasser zu den entsprechenden Oxyacetaten umgesetzt werden, dagegen tritt beim Isosafrolderivat schon beim Aufbewahren nach kurzer Zeit eine spontane Zersetzung ein; in Folge dessen gelang es nicht, aus demselben Umsetzungsproducte des α-Bromatoms in reinem Zustand zu isoliren.

Im Einklang mit der Erscheinung, dass bei den Additionsvorgängen der Sauerstoff der Oxyde stets mit dem β-Kohlenstoff verbunden bleibt, steht offenbar, dass die Umlagerung der Oxyde durch Erhitzen oder durch Säuren zu den β-Ketonen, $R.CH_2.CO.CH_3$, führt.

Experimenteller Theil.

A. Propylenoxyde und β-Ketone.

Die Darstellung der Oxyde erfolgt durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge (etwas mehr als 1 Mol.-Gew.) auf die alkoholische Lösung der α-Oxy-β-brom-dihydropropylene[1]. Die Abspaltung von Bromkalium erfolgt schon in der Kälte und wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade vervollständigt. Die nicht krystallisirenden Oxyde lassen sich durch Vacuumdestillation reinigen, wobei Einwirkung von Säuren nach Möglichkeit ausgeschlossen werden muss, weil dadurch auch bei der Vacuumdestillation Umlagerung in das Keton hervorgerufen werden kann.

Diese Umlagerung erfolgt durch Destillation unter gewöhnlichem Druck resp. durch Erhitzen, kann aber auch durch Erwärmen mit verdünnten Säuren oder vortheilhaft durch Erwärmen in Eisessig-Lösung unter Zusatz einiger Tropfen concentrirter Schwefelsäure vorgenommen werden. Die so erhaltenen β-Ketone[2]) reagiren im Gegensatz zu den isomeren α-Ketonen meistens mit Natriumbisulfit und lassen sich so über die Bisulfitverbindung reinigen.

Anetholoxyd, $CH_3O.C_6H_4.CH.CH.CH_3$ (O-Brücke zwischen den beiden CH). Es geht bei 11 mm Druck von 130—138° farblos über und siedet bei nochmaliger Destillation bei 132°. Es ist ein leicht bewegliches Oel von angenehmem Geruch, $D_{17} = 1.0637$. Es erstarrt auch beim Abkühlen in einer Kältemischung nicht.

---

[1]) s. Mitth. IV, S. 3469.

[2]) Vergl. diese Berichte 38, 2299 [1905]. Das β-Anetholketon ist bereits von Béhal und Tiffeneau beschrieben worden. Compt. rend. 132, 561; Chem. Centralblatt 1901, I, 831.

0.2060 g Sbst.: 0.5507 g CO_2, 0.1389 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_2$. Ber. C 73.17, H 7.32.

Gef. » 72.91, » 7.54.

Anisyl-aceton, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.CO.CH_3$. Wird Anetholoxyd (10 g) unter gewöhnlichem Druck erhitzt, so tritt bei 190° bereits ohne weitere Wärmezufuhr eine allmähliche Temperatursteigerung ein. Erhitzt man bis 220°, so findet eine äusserst stürmische Reaction unter starker Wärmeentwickelung statt; erhitzt man dann noch kurze Zeit unter Rückfluss, so geht bei der darauf folgenden Destillation bei 258—268° ein farbloses Oel über (8.3 g). Dasselbe wird durch Schütteln seiner ätherischen Lösung mit Natriumbisulfit in eine Bisulfitverbindung verwandelt und aus dieser durch Erwärmen mit Sodalösung wieder abgeschieden. Die so gereinigte Verbindung siedet im Vacuum bei 12 mm von 136—138°, unter gewöhnlichem Druck bei 267—269° (i. D.). Ausbeute 8 g. $D_{17} = 1.0707$.

0.1858 g Sbst.: 0.4991 g CO_2, 0.1200 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_2$. Ber. C 73.17, H 7.32.

Gef. » 73.26, » 7.23.

Zur Darstellung des Oxims wurden 3 g Keton in Alkohol gelöst, mit 3 g Hydroxylaminchlorhydrat, in wenig Wasser gelöst, versetzt und mit concentrirter Sodalösung alkalisch gemacht. Nach mehrtägigem Stehen wurde mit Wasser verdünnt, wobei starke Trübung eintrat. Es scheiden sich allmählich schöne, lange, farblose Nadeln von einheitlichem Aussehen ab, die aber den Schmp. 58—64° zeigten. Durch wiederholtes Auskochen mit Petroläther (27—35°) wurde ein Rückstand vom Schmp. 72—74° erhalten, der nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Petroläther (60—70°) schöne, derbe Nadeln vom Schmp. 78—79° lieferte. Aus dem niedrig siedenden Petroläther wurde ein isomeres Oxim vom Schmp. 61—62° erhalten.

Wird bei der Darstellung des Oxims überschüssiges Alkalihydroxyd angewendet und einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, so zeigt das erhaltene rohe Oxim einen höheren Schmelzpunkt, der sich durch Auflösen in Eisessig und Wiederausfällen mit Wasser rasch beträchtlich erhöhen lässt, sodass sich nach dieser Methode fast nur das hochschmelzende Oxim bildet.

Die nach der zuerst beschriebenen Methode dargestellten Oxime gaben folgende Analysenresultate:

Hochschmelzendes Oxim.

0.1440 g Sbst.: 10.4 ccm N (17°, 762 mm).

$C_{10}H_{13}O_2N$. Ber. N 7.82. Gef. N 8.40.

Niedrigschmelzendes Oxim.

0.1096 g Sbst.: 7.5 ccm N (21°, 765 mm).

Gef. N 7.88.

Isosafroloxyd, $(CH_2O_2{:})C_6H_3.\underbrace{CH.CH}_{O}.CH_3$. 100 g α-Oxy-β-bromdihydroisosafrol, in 100 g Alkohol gelöst, wurden mit einer Lösung von 25 g Kaliumhydroxyd in 200 g Alkohol versetzt. Es schied sich sofort reichlich Bromkalium ab. Bei der wie oben angegebenen Aufarbeitung wurden 62 g eines farblosen, angenehm riechenden Oeles erhalten, das bei 12 mm Druck von 143—147° überging. Die Ausbeute an Oxyd betrug in Bezug auf das Dibromid[1]) 88 pCt. der Theorie. $D_{17} = 1.2128$.

0.2012 g Sbst.: 0.4958 g CO_2, 0.1077 g H_2O.

$C_{10}H_{10}O_3$. Ber. C 67.41, H 5.62.

Gef. » 67.25, » 5.94.

Piperonyl-aceton, $(CH_2O_2{:})C_6H_3.CH_2.CO.CH_3$. Die Umlagerung des Isosafroloxyds in das Keton tritt beim Erhitzen auf 220° lebhaft ein. Das Thermometer steigt schnell auf 280°. Bei der ersten Destillation geht das Keton von 280—290°, bei der zweiten Destillation von 280—287° über. Ausbeute 8 g aus 10 g. Nach der Reinigung über die Bisulfitverbindung siedet das Keton bei 283—284° unter gewöhnlichem Druck, von 149—151° bei 10 mm. Es ist ein farbloses Oel, das gegenüber dem angenehm riechenden Oxyd fast geruchlos ist. $D_{17.5} = 1.2017$.

0.1999 g Sbst.: 0.4918 g CO_2, 0.1014 g H_2O.

$C_{10}H_{10}O_3$. Ber. C 67.41, H 5.62.

Gef. » 67.10, » 5.64.

Das Oxim wurde sogleich in Nadeln vom Schmp. 87° erhalten, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Ligroïn von 87—88° schmolzen.

0.1752 g Sbst.: 10.8 ccm N (18°, 749 mm).

$C_{10}H_{11}O_3N$. Ber. N 7.25. Gef. N 7.08.

Auch das Bromanethol-dibromid wurde in üblicher Weise durch Kochen mit wässrigem Aceton in die α-Oxy-β-brom-Verbindung übergeführt, die mit alkoholischem Kali behandelt und sodann im Vacuum destillirt wurde. Das erhaltene Oxyd ging innerhalb ziemlich weiter Grenzen über. Aus 10 g Dibromid wurde eine Fraction von 2.1 g, Sdp_{18}. 165—175°, und 3.5 g, Sdp_{18}. 175—185°, erhalten — eine annähernd quantitative Ausbeute.

Fraction 175—185°: 0.1743 g Sbst.: 0.1328 g AgBr.

Ber. Br 32.90. Gef. Br 32.4.

Die höher siedende Fraction ging beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck unter Schäumen in das β-Keton über, das von

---

[1]) Vergl. Mitth. IV, S. 3469.

310—320° siedete. Es wurde durch Bildung einer Bisulfitverbindung genügend als solches charakterisirt.

Das Brom-isosafroloxyd, $(CH_2O_2:)C_6H_2.Br.\underbrace{CH.CH}_{O}.CH_3$, siedet bei 11 mm Druck von 169—173°.

0.1598 g Sbst.: 0.1168 g AgBr.

$C_{10}H_9O_3Br$ Ber. Br 31.11. Gef. Br 31.1.

Bromisosafrol-β-keton, $(CH_2O_2:)C_6H_2Br.CH_2.CO.CH_3$.

Wird das Bromisosafroloxyd vorsichtig auf höhere Temperatur erhitzt, so tritt um 250° plötzlich ein lebhaftes Aufschäumen ein, die Temperatur steigt von selbst über 300°, und die stark gebräunte Masse wird fest. Durch Auskochen mit Aether werden dunkle Krystalle erhalten, die durch wiederholtes Behandeln mit Thierkohle fast farblos werden. Schmp. 103—104°.

0.1493 g Sbst.: 0.1090 g AgBr.

$C_{10}H_9O_3Br$. Ber. Br 31.11. Gef. Br. 31.1.

Mit Bisulfit geht der Körper keine Verbindung ein, dagegen bilden sich mit Hydroxylamin zwei isomere Oxime, von denen das eine bei 147—149°, das andere bei 95° schmilzt.

Oxim I (Schmp. 147—149°).

0.1355 g Sbst.: 7.1 ccm N (19°, 744 mm). — 0.0987 g Sbst.: 0.0674 g AgBr.

$C_{10}H_{10}O_3NBr$. Ber. N 5.16, Br 29.39.
Gef. » 5.90, » 29.10.

Oxim II (Schmp. 95° unrein).

0.0908 g Sbst.: 4.9 ccm N (18°, 744 mm).

Ber. N 5.16. Gef. N 6.1.

Auch durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure geht das Oxyd in das Keton über. Das so dargestellte Keton ist rein weiss, jedoch ist die Ausbeute noch schlechter, da ein grosser Theil sich in ein zähes Oel verwandelt. Ausserdem entsteht ein krystallisirtes Nebenproduct vom Schmp. 245—248° in sehr geringer Menge, wahrscheinlich ein Condensationsproduct.

Dibrom-isosafroloxyd, $(CH_2O_2:)C_6HBr_2.\underbrace{CH.CH}_{O}.CH_3$. Es scheidet sich aus der alkoholischen Lösung bereits beim Erkalten reichlich aus; lässt sich gut aus Benzin, worin es sehr schwer löslich ist, bequemer aus Aceton umkrystallisiren und bildet grosse, farblose Nadeln vom Schmp. 134—136°.

0.1172 g Sbst.: 0.1304 g AgBr.

$C_{10}H_8O_3Br_2$. Ber. Br 47.60. Gef. Br 47.3.

Auch aus den α-Acetyl-β-bromiden[1]) lassen sich durch Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. alkoholischen Kaliumhydroxyds die Oxyde gewinnen, indem 1 Mol-Gew. Alkali die Verseifung des Acetats bewirkt.

Dibrom-isosafrol-β-keton, $(CH_2O_2:)C_6HBr_2.CH_2.CO.CH_3$. Das Dibromisosafroloxyd lagert sich beim Erhitzen ebenfalls in das entsprechende Keton um, jedoch findet bei der hohen Temperatur theilweise Verkohlung und Abspaltung von Bromwasserstoff statt. Aus den Benzin-Auszügen krystallisirten einige unreine Nadeln vom Schmp. 115—117° aus, die erst durch Mischungsschmelzpunkt mit später anderweitig dargestelltem Keton als solches festgestellt werden konnten. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstand aus dem Oxyd ein Gemisch vieler Körper, von denen sich keiner in genügender Menge rein erhalten liess. Antheile, die um 110° schmolzen, dürften das Keton enthalten; einige schön krystallisirte Nadeln, Schmp. 150—154°, sind vielleicht Dibromisosafrolglykol[2]) (Schmp. 150—154°).

Ein besseres Anlagerungsmittel wurde schliesslich in Eisessig und Schwefelsäure gefunden. 5 g Dibromisosafroloxyd wurden unter Erwärmen in 20 g Eisessig gelöst, mit 1 ccm Schwefelsäure versetzt und eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Als dann in Wasser (100 ccm) gegossen wurde, schieden sich Flocken ab, die bald krystallinische Form annahmen. Aus Aceton krystallisirten Nadeln vom Schmp. 115—117°. Das Gemisch mit den durch blosses Erhitzen erhaltenen Nadeln schmolz bei der gleichen Temperatur. Die Analyse ergab für das Keton berechnete Werthe.

0.1590 g Sbst.: 0.1795 g AgBr.

$C_{10}H_8O_3Br_2$. Ber. Br 47.60. Gef. Br 48.0.

Es wurde nur ein einziges, nicht gut krystallisirendes Oxim vom Schmp. 144—150° erhalten.

0.1896 g Sbst.: 6.4 ccm N (16.5°, 742 mm). — 0.1591 g Sbst.: 0.1663 g AgBr.

$C_{10}H_9O_3NBr_2$. Ber. N 3.99, Br 45.56.
Gef. » 3.90, » 44.50.

B. Additionsreactionen der Oxyde.

Addition von Eisessig[3]). — Isosafroloxyd (1 Theil) vermischt mit Eisessig (1 Theil) unter Erwärmung (bis 80°). Im Vacuum geht nach dem Abdestilliren des Eisessigs eine Fraction von 160—

[1]) Vergl. Mitth. IV, S. 3471. [2]) s. S. 3484.

[3]) Für die Nomenclatur der Eisessig-Additionsproducte u. a. wurde wie bei den Dibromiden auf die Propylenkohlenwasserstoffe selbst zurückgegriffen und die Verbindungen als Glykolderivate derselben bezeichnet, z. B. $(CH_2O_2:)C_6H_3.CH(OH).CH(O.C_2H_3O).CH_3$ als Isosafrolglykol-β-acetat.

180° und eine von 180—200° bei 13 mm Druck über. Beide Fractionen waren bromhaltig, da das Oxyd etwas Bromisosafroloxyd enthielt.

Auch das Bromisosafroloxyd mischt sich mit Eisessig unter Erwärmung und liefert ein bei 22 mm Druck von 185—210° übergehendes Destillat, das nicht fest wird. Die Brombestimmung stimmte gut mit der Annahme überein, dass sich 1 Mol. Essigsäure angelagert hat.

0.1378 g Sbst.: 0.0821 g AgBr.

$C_{12}H_{13}O_5Br$. Ber. Br 25.22. Gef. Br 25.4.

Durch Verseifen mit alkoholischem Alkali entsteht das Bromisosafrolglykol, $(CH_2O_2:)C_6H_2Br.CH(OH).CH(OH).CH_3$. Dasselbe ist anfangs ölig und krystallisirt schlecht; Schmp. 107—109°.

0.1536 g Sbst.. 0.1029 g AgBr.

$C_{10}H_{11}O_4Br$. Ber. Br 29.07. Gef. Br 28.5.

Dibrom-isosafrolglykol-β-acetat, $(CH_2O_2:)C_6HBr_2.CH(OH).CH(O.C_2H_3O).CH_3$.

3 g Dibromisosafrol wurden mit 30 g Eisessig auf dem Wasserbade erwärmt. Anfangs ging das Oxyd in Lösung; dann schieden sich bereits einzelne Krystalle wieder aus, deren Menge beim Erkalten sehr zunahm. Aus Alkohol umkrystallisirt, behielten sie den Schmp. 186—190°. Nach der Analyse liegt die oben bezeichnete Verbindung vor.

0.1493 g Sbst.: 0.1414 g AgBr.

$C_{12}H_{12}O_5Br_2$. Ber. Br 40.38. Gef. Br 40.3.

1 g dieses Acetats wurde mit alkoholischem Kali verseift und lieferte das Dibrom-isosafrolglykol, $(CH_2O_2:)C_6HBr_2.CH(OH).CH(OH).CH_3$, schwach gelblich gefärbte Blättchen vom Schmp. 154—155°.

0.1381 g Sbst.: 0.1464 g AgBr.

$C_{10}H_{10}O_4Br_2$. Ber. Br 45.17. Gef. Br 45.1.

Dibrom-isosafroloxyd und Essigsäureanhydrid.

Dibromisosafroloxyd wurde unter Erwärmen in Essigsäureanhydrid gelöst und kurze Zeit gekocht. Beim Erkalten krystallisirte es unverändert wieder aus Es wurde dann Essigsäure zugesetzt und wieder aufgekocht. Beim Erkalten krystallisirte das β-Monoacetat des Glykols vom Schmp. 180—185° aus; ein Diacetat hatte sich nicht gebildet.

Addition von Acetylbromid.

3 g Isosafroloxyd wurden mit 5 g Acetylbromid gemischt. Es tritt starke Erwärmung auf bis zum Sieden des Acetylbromids; der Ueberschuss wurde im Vacuum abgesaugt. Das zurückbleibende, schwach bräunliche Oel begann sich nach kurzer Zeit unter Entwicke-

lung von Bromwasserstoff zu zersetzen. Es wurde zur Hälfte mit Aceton und Wasser, zur Hälfte mit Methylalkohol behandelt; doch wurden nur harzartige Körper erhalten.

3 g Brom-isosafroloxyd wurden mit 10 g Acetylbromid gemischt. Es fand starke Erwärmung statt, und nach dem Abkühlen krystallisirten langsam derbe Krystalle aus, die, mit Petroläther gewaschen und im Vacuum auf Thon getrocknet, bei 133—135° schmolzen. Die Mutterlauge lieferte gleichfalls einen vollkommen festen Rückstand. Die Verbindung ist verschieden von dem α-Acetoxyl-β-bromdihydrobromisosafrol (Schmp. 71—93°[1]), dagegen stimmt sie mit dem α-Brom-β-acetat (Schmp. 128—132°) aus dem Glykol-β-acetat und Eisessigbromwasserstoff[2]) überein; das Gemisch beider schmilzt bei 128—133°.

0.1758 g Sbst.: 0.1748 g AgBr.

$C_{12}H_{12}O_4Br_2$. Ber. Br 42.08 Gef. Br 42.3.

3 g Dibrom-isosafroloxyd wurden mit 10 g Acetylbromid übergossen und zur Lösung 1/4 Std. auf dem Wasserbade erwärmt; beim Erkalten kommen langsam derbe Krystalle heraus (Schmp. 130—132°). Der Mischungsschmelzpunkt mit dem α-Brom-β-Acetat[3]) (Schmp. 128—130°), aus dem Glykol-β-Acetat und Eisessig-Bromwasserstoff liegt bei 129—130° und erweist die Gleichheit beider Körper.

0.1426 g Sbst.: 0.1765 g AgBr.

$C_{12}H_{11}O_4Br_3$. Ber. Br 52.27. Gef. Br 52.7.

Brom-isosafrol-α-brom-β-acetat wurde mit Natriumacetat und Eisessig kurze Zeit gekocht. Es spaltet sich leicht Bromnatrium ab. Durch Eingiessen in Wasser, Ausäthern und Verdampfen des Aethers wird ein klares Oel gewonnen, das nach der Analyse das Monoacetylglykol darstellt, mit Rücksicht auf das beim Dibromisosafrolderivat erhaltene Resultat vermuthlich die β-Acetylverbindung.

0.1200 g Sbst.: 0.0710 g AgBr.

$C_{12}H_{13}O_5Br$. Ber. Br 25.22. Gef. Br 25.2.

Dibrom-isosafrol-α-brom-β-acetat gab beim Behandeln mit Natriumacetat und Eisessig ein aus Benzin-Benzol-Gemisch umkrystallisirbares Reactionsproduct vom Schmp. 187—190°, das, mit dem Glykol-β-monoacetat[4]) gemischt, den gleichen Schmelzpunkt hatte. Es hat sich also auch hier kein Diacetat gebildet, sondern das α-Bromatom ist durch Hydroxyl ersetzt worden. Dasselbe Product wurde aus dem α-Brom-β-Acetat neben geringen Mengen des Glykols (Schmp. 150—155°) auch durch Kochen mit Aceton und Wasser erhalten,

[1]) s. Mittheilung IV, S. 3471. [2]) s. diese Mittheilung, S. 3487.
[3]) s. S. 3488. [4]) s. S. 3484.

was für die angenommene Constitutionsformel des Eisessig-Additionsproductes als beweisend angesehen werden kann.

Addition von Bromwasserstoff.

5 g Isosafroloxyd wurden in 10 g Benzol gelöst und die Lösung mit gasförmigem Bromwasserstoff gesättigt. Es tritt starke Erhitzung ein, sodass viel Benzol verdampft; die Lösung färbt sich dunkel und scheidet ein braunes Harz ab. Nach mehrtägigem Stehen war es mit einer krystallinischen Kruste überzogen. Durch Anrühren mit Aceton ging das Harz in Lösung, und es blieben weisse Krystalle zurück, die, aus Benzol umkrystallisirt, kleine, derbe, bromfreie Körnchen vom Schmp. 240 — 242° bildeten. Das Harz wurde aus der Aceton-Lösung durch Benzol als rothbraunes Pulver gefällt. Der Versuch wurde nochmals wiederholt und sobald Bromwasserstoff entwich, dieser und das Benzol abgesaugt. Es hinterblieb ein fast farbloses, klares Oel, das im Exsiccator über Kaliumhydroxyd über Nacht sich vollständig zu einem braunen Harz zersetzte, das Bromwasserstoff ausstiess. Auch aus diesem Product konnten die Krystalle vom Schmp. 240—241° gewonnen werden.

Eine Analyse derselben deutet darauf hin, dass sie aus 2 Mol. der Verbindung $(CH_2O_2:)C_6H_3.CHBr.CH(OH).CH_3$, durch Austritt von 1 Mol. Wasser und 2 Mol. Bromwasserstoff entstanden sind.

0.1228 g Sbst.: 0.3212 g CO_2, 0.0623 g H_2O. — 0.0976 g Sbst.: 0.2566 g CO_2, 0.0491 g H_2O.

$C_{20}H_{18}O_5$. Ber. C 70.98, H 5.36.
Gef. » 71.30, 71.7, » 5.70, 5.6.

Bei nochmaliger Wiederholung des Versuches in ätherischer Lösung unter Eiskühlung wurde beim Absaugen im Vacuumexsiccator der ganze Rückstand krystallinisch, zersetzte sich aber sofort, sobald er Zimmertemperatur angenommen hatte, unter Verflüssigung und Ausstossung von Bromwasserstoff. Bei sofortiger Aufarbeitung mit Methylalkohol, mit wässrigem Aceton und mit alkoholischem Kali konnten in allen Fällen neben einer kleineren oder grösseren Menge des Körpers vom Schmp. 240° nur harzige Producte erhalten werden.

3 g Brom-isosafroloxyd gaben, mit Bromwasserstoff in Benzol behandelt, unter starker Erwärmung ein im Vacuum als klares, dickes, schwach gefärbtes Oel zurückbleibendes Product, das schon nach zweitägigem Stehen sich bereits zu zersetzen anfing. Die Analyse ergab für das α-Brom-β-oxydihydrobromisosafrol, $(CH_2O_2:)C_6H_2Br.CH(OH).CHBr.CH_3$, bereits zu wenig Brom.

0.1600 g Sbst.: 0.1659 g AgBr.

$C_{10}H_{10}O_3Br_2$. Ber. Br 47.31. Gef. Br 44.1.

Beim Erhitzen einer Probe mit Eisessig entwich Bromwasserstoff, und aus dem Rückstand wurde das β-Keton[1]) (Schmp. 100 — 102°) gewonnen.

0.0918 g Sbst.: 0.0674 g AgBr.

$C_{10}H_9O_3Br$. Ber. Br 31.11. Gef. Br 31.2.

Beim Einleiten von Bromwasserstoff in die benzolische Lösung des Dibrom-isosafroloxyds schieden sich reichlich Krystalle aus, die den Schmp. 121—123° hatten und sich als durchaus beständig erwiesen. Aus 5 g entstanden 4.4 g α-Brom-β-oxy-Dihydro-dibrom-isosafrol, $(CH_2O_2:)C_6HBr_2.CH(OH).CHBr.CH_3$.

0.1401 g Sbst.: 0.1886 g AgBr.

$C_{10}H_9O_3Br_3$. Ber. Br 57.53. Gef. Br 57.3.

Bei der Einwirkung von wässrigem Aceton und von Methylalkohol bildeten sich auch hier Harze, in denen sich wohl einzelne Krystalle abschieden, deren Reinigung jedoch wegen der geringen Menge nicht möglich war.

C. Umsetzungen der α-Oxyderivate.

Die Derivate der Dibromide, die in α-Stellung eine Hydroxyl-, Acetoxyl- oder Alkoxyl-Gruppe enthalten, bilden beim Einleiten von Bromwasserstoffgas in ihre Eisessiglösung bei gewöhnlicher Temperatur die α-Bromverbindungen zurück. Dieselbe Reaction zeigen auch die Glykolderivate, die, wie im Vorhergehenden beschrieben, aus den Oxyden durch Addition von Eisessig oder durch Einwirkung von Natriumacetat auf die Bromacetyl-Additionsproducte derselben entstehen, sowie die Glykole selbst. Einige der Reactionsproducte fallen als schwer löslich direct rein aus, andere werden durch Verdampfen des Eisessigs im Vacuum gewonnen.

α-Methoxy-β-bromdihydrodibromisosafrol und α-Aethoxy-β-bromdihydrobromisosafrol lieferten die entsprechenden Dibromide. Aus α-Oxy-β-bromdihydrodibromisosafrol wurde mit Bromwasserstoff ein Dibromid erhalten, das 66.1 pCt. Brom enthielt (Ber. 66.65); mit Chlorwasserstoff entstand ein Chlorobromid, $(CH_2O_2:)C_6HBr_2.CHCl.CHBr.CH_3$, vom Schmp. 105—107°.

0.1508 g Sbst.: 0.2423 g Halogensilber.

$C_{10}H_8O_2ClBr_3$. Ber. $ClBr_3$ 63.23. Gef. $ClBr_3$ 62.6.

Bromisosafrolglykol-β-acetat[2]) schien sich beim Behandeln in Eisessiglösung mit Bromwasserstoff nicht zu verändern. Es wurde deshalb die mit Bromwasserstoff gesättigte Lösung in einer Druckflasche 1 Stunde auf 75° erwärmt. Das im Vacuum zurückbleibende

[1]) s. S. 3482. [2]) s. S. 3484.

Oel schied nach wiederholtem Umlösen aus Benzin schöne, weisse Warzen vom Schmp. 128—132° ab, die identisch mit dem Bromacetyladditionsproduct des Oxyds, $(CH_2O_2:)C_6H_2Br.CHBr.CH(O.C_2H_3O)CH_3$, sind.

0.1503 g Sbst.: 1466 g AgBr.

$C_{12}H_{12}O_4Br_2$. Ber. Br 42.08. Gef. Br 41.5.

Das Dibrom-isosafrolglykol-β-acetat[1]) giebt bei der gleichen Behandlung Krystalle vom Schmp. 128—130°.

0.1711 g Sbst.: 0.209 g AgBr.

$C_{12}H_{11}O_4Br_3$. Ber. Br 52.27. Gef. Br 52.1.

Das Dibrom-isosafrolglykol lieferte mit Eisessig und Bromwasserstoff in der Kälte unter gleichzeitiger Acetylirung des β-Hydroxyls dasselbe Bromacetat, wie beim vorigen Versuche. Schmp. 123—126°.

0.0933 g Sbst.: 0.1156 g AgBr.

$C_{12}H_{11}O_4Br_3$. Ber. Br 52.27. Gef. Br 52.7.

Diese Bromacetate sind isomer mit dem von Pond und Siegfried beschriebenen Bromisosafrolacetylbromid (Schmp. 73—74°) und dem von mir dargestellten Dibromisosafrolacetylbromid (Schmp. 140—142°).

3 g Bromisosafrol-α-acetyl-β-bromid wurden in 10 g Eisessig mit Bromwasserstoff behandelt. Es fielen sofort 2.3 g Bromisosafroldibromid aus vom Schmp. 100—103°. Durch einmaliges Umkrystallisiren wurde es ganz rein. Schmp. 109—111°.

2 g Dibromisosafrol-α-acetyl-β-bromid liessen sofort 1.4 g Dibromisosafroldibromid ausfallen, das bereits den Schmp. 122—125° hatte.

Auch bei dieser Arbeit erfreute ich mich der Unterstützung der HHrn Dr. Grälert und Kippe, denen ich auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

Dr. P. Hoering's Privatlaboratorium. Berlin NW. 87.

---

[1]) s. S. 3484.

Berichtigungen.

Jahrg. 38, Heft 8, S. 1877, 111 mm v. o. lies: »Alkylsalze« statt »Alkalisalze«.
» 38, » 12, » 2801, 120 mm v. o. lies: »Stickstoffatome« statt »Kohlenstoffatome«.
» 38, » 12, » 2829, 28 mm v. o. lies: »$N:C_9H_{12}$« statt »C_9H_{12}«.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstr. 26.

Sitzung vom 23. October 1905.

Vorsitzender: Hr. J. H. van 't Hoff, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende giebt bekannt, dass am 10. October in Stuttgart das langjährige Mitglied der Gesellschaft, Hr.

GUSTAV SIEGLE,

Geheimer Commerzienrath, früher Reichstagsabgeordneter für Stuttgart, verschieden ist. Siegle war 1840 in Nürtingen geboren. Seine grossen Verdienste um die chemische Industrie sind bekannt. Unsere Gesellschaft ist ihm besonders zur Dankbarkeit verpflichtet durch die hochherzige Förderung, die er dem Unternehmen der Hofmann-Haus-Gesellschaft zu Theil werden liess.

Die Versammelten erheben sich zum Andenken an den Verstorbenen von ihren Sitzen.

Der Schriftführer verliest den weiter unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 21. October d. J.

Hierauf begrüsst der Vorsitzende das der Sitzung beiwohnende auswärtige Mitglied, Hrn. Prof. Dr. B. Lepsius (Griesheim) und legt den folgenden Brief vor, in welchem Hr. Geheimrath Prof. Dr. A. von Baeyer (München) für die ihm dargebrachten Glückwünsche (vergl. diese Berichte 38, 3212—3214 [1905]) dankt:

Hochzuverehrender Herr Präsident!

Der Augenblick, in welchem Sie mir bei der Vorfeier meines siebzigsten Geburtstages die prachtvolle und mich hochehrende Adresse der Deutschen chemischen Gesellschaft überreichten, wird mir ewig unvergesslich sein.

Aus den Händen eines Ehrenmitgliedes unserer Gesellschaft, der ein würdiger Nachfolger der drei ersten Ehrenmitglieder, von Liebig, Wöhler und Bunsen ist, dieses Zeichen der Anerkennung entgegennehmen zu können, erfüllte mich mit Freude und Stolz.

Ich gedachte dabei aber auch des bescheidenen Anfanges der heute so mächtigen Gesellschaft. Ich sah mich am Lützower Ufer mit Freund

Olshausen spaziren gehen und über die Vorbereitungen zur constituirenden Versammlung berathen. Ich sah die Gesellschaft wachsen und gedeihen unter der umsichtigen Führung A. W. von Hofmann's, und dabei beschlich mich ein Gefühl der Genugthuung, wie man es empfindet, wenn man die gelungene Vollendung eines grossartigen Werkes betrachtet, an welchem man, wenn auch in bescheidener Weise, mitgearbeitet hat.

Ich danke der Deutschen chemischen Gesellschaft für die mir in so schöner Form überreichten freundlichen Worte der Anerkennung, ich danke ihr aber auch dafür, dass sie mit der Ueberreichung ihren Präsidenten betraut hat, den ich als Mann der Wissenschaft so hoch verehre.

Genehmigen Sie, Herr Präsident, den Ausdruck meiner vorzüglichsten Hochachtung und Verehrung, mit der ich verbleibe

Ihr ergebener

Adolf Baeyer.

Als ausserordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Mulder, Dr. A., Utrecht;
Sinnige, L. R., » ;
Gambaroff, St., München;
Stanford, R. V., Birmingham;
Pfaff, Dr. A., Berlin;
Jotzoff, L., Bruchsal;
Krakau, Prof. A., St. Petersburg.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Rindell, Prof. Dr. Arthur, Universität, Helsingfors (durch J. F. Holtz und R. Daum);

Breit, Ernst, Olgastrasse 82, Stuttgart (durch C. Hell und H. Bauer);

Dunstan, A. E., Municipal Technical School, East-Ham, London (durch J. T. Hewitt und P. Jacobson);

Woods, James Royle, Mühlheim a. M. (durch J. Müller und F. Heusler);

Plzak, Privatdozent Dr. Franz, K. K. böhm. Universität, Prag VI (durch B. Brauner und B. Kuzma);

Baragiola, Dr. W. J., Traben-Trarbach a. d. Mosel (durch C. Friedheim und F. Ephraim);

Mathias, L., Courbièrestr. 10, Berlin W. } (durch C. Liebermann und H. Simonis);
Mermod, Eric, Schillerstr. 114, Charlottenburg } (durch C. Liebermann und H. Simonis);

Dechend, F. v., Geh. Reg.-Rath Dr., Motzstr. 75, Berlin W. (durch P. Jacobson und F. Sachs).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von G. Bodländer und W. Kerp. Für 1899. Heft 10. Braunschweig 1905.
209. Berichte von Schimmel & Co. April und October 1905. Miltitz.
1804. Baeyer's, A. v. Gesammelte Werke, herausgegeben zur Feier des siebzigsten Geburtstages des Autors von seinen Schülern und Freunden. 2 Bände. Braunschweig 1905.
1805. Ahrens, F. B. Lehrbuch der chemischen Technologie der landwirthschaftlichen Gewerbe. Berlin 1905.
1806. Abegg, R. Handbuch der anorganischen Chemie. II. Band. II. Abtheilung. Die Elemente der zweiten Gruppe des periodischen Systems. Leipzig 1905.
1807. Martin, G. Researches on the Affinities of the Elements. London 1905.

Der Vorsitzende: J. H. van't Hoff.

Der Schriftführer: C. Schotten.

Auszug aus dem

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 21. October 1905.

Anwesend die HHrn. Vorstandsmitglieder: J. H. van't Hoff, E. Buchner, E. Fischer, S. Gabriel, G. Kraemer, B. Lepsius, F. Mylius, R. Pschorr, H. Wichelhaus, W. Will, sowie der General-Secretär Hr. P. Jacobson und der Verwaltungs-Secretär Hr. R. Stelzner.

Auszug aus No. 47. Der Vorstand beschliesst, dass der derzeitige Abonnementspreis des »Chemischen Centralblatts« (32 Mk. für Inland und 38 Mk. für Ausland) für den Bezug durch Mitglieder bis auf weiteres beibehalten werden soll, und beauftragt den General-Secretär, Bericht zu erstatten, falls eine Aenderung des Abonnementspreises durch die Verhältnisse geboten erscheint.

No. 48. Hr. Dr. H. T. Böttinger (Elberfeld) hat dem Vorstande mitgetheilt, dass er auch auf die Rückzahlung der zweiten Hälfte (2500 Mk.) seines Antheils an der Hofmann-Haus-Gesellschaft verzichtet (vergl. diese Berichte 35, 1015 [1902]). Der Vorstand spricht Hrn. Böttinger den wärmsten Dank für diese Förderung des Hofmann-Haus-Unternehmens aus.

Der Vorsitzende: J. H. van't Hoff.

Der Schriftführer: W. Will.

Mittheilungen.

598. Karl Dürrschnabel und Hugo Weil: Ueber die Einwirkung der schwefligen Säure auf die Triphenylmethan-Farbstoffe.

(Eingegangen am 1. October 1905.)

Theoretischer Theil.

Trotzdem die fuchsinschweflige Säure schon seit längerer Zeit bekannt ist, finden sich in der Literatur nur spärlich exacte Angaben über die Einwirkung der schwefligen Säure auf die Rosaniline und ihre Derivate. Die ersten genaueren Mittheilungen über diesen Gegenstand finden sich in einer Veröffentlichung von Hantzsch und Osswald[1]). Die Substanzen, welche die genannten Forscher erhalten haben, waren keine normalen Salze der Basen, was auch der bisher geltenden Auffassung von der Structur der Rosanilinsalze als Abkömmlinge eines Chinons gut entspricht. Es war begreiflich, dass die schweflige Säure, der ja im allgemeinen eher die Eigenschaft zukommt, Chinone unter Reduction in Benzolkerne zu verwandeln, nicht umgekehrt aus einem Benzolkern ein Chinonderivat erzeugen würde. Nachdem in letzter Zeit aber in Folge der hochinteressanten Untersuchungen von v. Baeyer die *p*-Chinonnatur der Triphenylmethanfarbstoffe nicht als völlig sicher zu betrachten ist[2]) (worüber auch Hantzsch eine Publication ankündigt[3])), erschien es uns nicht ohne Interesse, die Versuche von Hantzsch uud Osswald ergänzend zu bearbeiten. Wir haben dabei die überraschende Beobachtung gemacht, dass die schweflige Säure sich mit *p*-Rosanilin zu Substanzen verbindet, welche die Zusammensetzung normaler Salze besitzen, und zwar haben wir ein saures Sulfit isoliren können, das schwach rosa ist, dem Carbinoltypus entspricht und die Zusammensetzung $C_{19}H_{19}N_3O + H_2SO_3$ hat; dasselbe ist vortrefflich krystallisirt und sieht äusserlich einer gut krystallisirten Rosanilinbase zum Verwechseln ähnlich. Die wässrige Lösung dieses sauren Sulfites wird durch Zusatz eines Aldehyds gefärbt. Durch Behandlung mit verdünnter Sodalösung oder besser durch Kochen mit Wasser erhält man ein neutrales Rosanilinsulfit, das, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $(C_{19}H_{17}N_3)_2H_2SO_3$ (ohne Krystallwasser) zeigt. Die Substanz bildet prächtige Krystalle

---

1) Diese Berichte 33, 278 [1900].

2) Diese Berichte 38, 569 [1905].

3) Diese Berichte 38, 2154 [1905].

mit grünem, metallischem Reflex; sie ist der ausgesprochene Typ eines chinoïden Salzes. Neben diesen beiden Substanzen haben wir, wie im experimentellen Theil gezeigt wird, noch einen dritten farblosen Körper erhalten können, der die Zusammensetzung $C_{19}H_{17}N_3, H_2SO_3 + 3^1/_2H_2O$ zeigt und den wir als der Klasse des von Hantzsch und Osswald zuerst beschriebenen Leukosulfosäuren zugehörig betrachten, da er sich in verdünnter Sodalösung für einen Augenblick klar auflöst (siehe experimenteller Theil).

Die Bildung eines normalen chinoïden Salzes aus *p*-Rosanilin und schwefliger Säure scheint uns mit der bisherigen Theorie des Uebergangs der farblosen Rosanilinbase in gefärbte Salze wenig vereinbar, weil auf Grundlage dieser Theorie die schweflige Säure ja einen Benzolkern in einen Chinonkern überführen müsste. Die Annahme, dass in diesem Falle die reducirenden Eigenschaften der schwefligen Säure ihrer Acidität gegenüber zurücktreten, wird eher als eine kurze Beschreibung des Vorganges, denn als eine Erklärung desselben erscheinen, umsomehr, als unsere weiteren Untersuchungen in der Reihe der Azinfarbstoffe gezeigt haben, dass die Wirkung dieser Säure anderen starken Farbstoffbasen gegenüber keine salzbildende, sondern eine reducirende ist.

Bis jetzt haben nur diejenigen Farbstoffe, welche schon vor der Publication von Kehrmann[1]) als orthochinoïd betrachtet wurden, gleich dem Rosanilin der Reduction durch schweflige Säure widerstanden. So z. B. bildet das Safranin ein Sulfit, welches wie das des Rosanilins auch bei andauernder Einwirkung der Säure in der Wärme nicht reducirt wird.

Wir beabsichtigen, diese Verhältnisse noch eingehender zu studiren.

Experimenteller Theil.

1. Saures Sulfit des *p*-Rosanilins.

1 g *p*-Rosanilin wird in ca. 40 ccm Wasser suspendirt und gasförmige schweflige Säure bis zur vollständigen Lösung eingeleitet (die Lösung besitzt eine orangegelbe Farbe); hierauf wird die überschüssige schweflige Säure durch Kochen bis zum Eintritt der Rothfärbung verjagt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das saure Sulfit des *p*-Rosanilins in prächtigen, schwach roth gefärbten Krystallen ab, welche abgesaugt und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden.

Das saure Sulfit des *p*-Rosanilins ist schwer löslich in Wasser und Alkohol; beim Erhitzen auf 90° geht es in das chinoïde Salz über, indem es das Carbinolwasser verliert.

---

[1]) Ann. d. Chem. 322, 1.

Der Gewichtsverlust für 0.4328 g Substanz, welche bei 90° getrocknet wurde, betrug 0.0230 g.

Ber. 1 H_2O 4.65. Gef. 1 H_2O 5.31.

Bei höherem Erhitzen entweicht schweflige Säure, und das saure Sulfit geht in das nachher zu beschreibende neutrale Sulfit über.

Die Analyse des sauren Sulfites des *p*-Rosanilins lieferte Resultate, welche der Formel

$$HO.C\begin{cases}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{cases} + H_2SO_3$$

entsprechen.

0.1841 g Sbst.: 0.3958 g CO_2, 0.0897 g H_2O. — 0.1825 g Sbst.: 0.3945 g CO_2, 0.0899 g H_2O, 0.1105 g $BaSO_4$[1]).

Ber.	C 58.91,	H 5.42,	S 8.26.
Gef.	» 58.63, 58.95,	» 5.46, 5.52,	» 8.27.

2. Neutrales Sulfit des *p*-Rosanilins.

Das unter 1. beschriebene saure Sulfit wird in der 40—50-fachen Menge Wasser suspendirt und aufgekocht, wobei es unter intensiver Rothfärbung der Flüssigkeit in metallisch grün glänzende Krystalle übergeht. Man saugt noch heiss ab, wobei neutrales Sulfit des *p*-Rosanilins hinterbleibt.

Das neutrale Sulfit des *p*-Rosanilins ist sehr beständig; es zeigt beim Erhitzen im Oelbade auf 160° keinerlei Veränderung und wird auch durch anhaltendes Kochen mit Natriumcarbonatlösung nicht merklich zersetzt; heisse Natronlauge dagegen führt es in Rosanilin über. Es ist schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Die Analyse des Körpers ergab Zahlen, welche auf die Formel $(C_{19}H_{17}N_3)_2H_2SO_3$ stimmen.

0.1381 g Sbst.: 0.3510 g CO_2, 0.0695 g H_2O. — 0.1866 g Sbst.: 0.4736 g CO_2, 0.0919 g H_2O. — 0.1874 g Sbst.: 0.0718 g $BaSO_4$.

Ber.	C 69.51,	H 5.49,	S 4.88.
Gef.	» 69.31, 69.21,	» 5.64, 5.52,	» 5.22.

3. Triamino-triphenylcarbinol-leukosulfosäure.

1 g *p*-Rosanilin wird in möglichst wenig Wasser suspendirt und gasförmige schweflige Säure eingeleitet, bis alles in Lösung gegangen ist. Nach längerem Stehen scheidet sich die Sulfosäure in schwach gelb gefärbten, feinen Krystallen aus. Sie krystallisirt mit 3½ Mo-

[1]) Sämmtliche Schwefelbestimmungen wurden nach der Methode von Dennstedt ausgeführt.

lekeln Krystallwasser, welches sie zum Theil beim Liegen leicht abgiebt.

Die Analyse des frischen Präparates der Sulfosäure mit $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser lieferte folgende Werthe:

0.0950 g Sbst.: 0.1845 g CO_2, 0.0545 g H_2O.

$C_{19}H_{19}N_3SO_3 + 3^1/_2H_2O$. Ber. C 52.78, H 6.02.

Gef. » 52.96, » 6.43.

Die Analyse eines älteren Präparates, welches längere Zeit aufbewahrt wurde, lieferte folgende Zahlen:

0.2036 g Sbst.: 0.4116 g CO_2, 0.1053 g H_2O, 0.1124 g $BaSO_4$.

$C_{19}H_{19}N_3SO_3 + 2^1/_2H_2O$. Ber. C 55.07, H 5.79, S 7.73.

Gef. » 55.13, » 5.79, » 7.56.

Zum Unterschied von dem beschriebenen sauren Sulfit des *p*-Rosanilins geht der hier beschriebene Körper in sehr verdünnter Lösung beim Behandeln mit Soda für einen Moment in Lösung, um dann ebenfalls das neutrale Sulfit abzuscheiden.

Anschliessend an die Betrachtungen der Rosanilinbase beschreiben wir noch das Verhalten der Krystallviolett- und der Malachitgrün-Base gegenüber schwefliger Säure[1]).

Krystallviolettbase und schweflige Säure.

1 g Krystallviolettbase wird in möglichst wenig Wasser suspendirt und gasförmige, schweflige Säure eingeleitet, bis Lösung eingetreten ist. Nach längerem Stehen scheidet sich das Einwirkungsproduct in schwach violett gefärbten, schönen Krystallen ab. Der Körper krystallisirt mit Krystallwasser, welches er beim Liegen ziemlich leicht verliert; dabei erfolgt allmählich der Uebergang in das chinoïde Salz, was sich durch intensive Färbung der Substanz zu erkennen giebt.

0.1444 g Sbst.: 0.3203 g CO_2, 0.0908 g H_2O, 0.0773 g $BaSO_4$.

$C_{25}H_{31}N_3SO_3 + 2^1/_2H_2O$. Ber. C 60.24, H 7.22, S 7.47.

Gef. » 60.49, » 7.04, » 7.34.

Malachitgrünbase und schweflige Säure.

Die Darstellung und das Verhalten des Einwirkungsproductes der schwefligen Säure auf die Malachitgrünbase sind analog dem Körper aus Krystallviolettbase und schwefliger Säure. Die Substanz bildet in frischem Zustande schwach grün gefärbte Krystalle, welche sich nach und nach intensiver grün färben.

---

[1]) Da wir in beiden Fällen nur je ein farbloses Einwirkungsproduct isoliren konnten und nicht wie beim *p*-Rosanilin deren zwei, so wollen wir einstweilen unentschieden lassen, ob hier ein Salz oder die Leukosulfosäure vorliegt.

0.2027 g Sbst.: 0.4594 g CO_2, 0.1214 g H_2O.

$C_{23}H_{26}N_2SO_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 60.65, H 6.81.
Gef. » 60.47, » 6.56.

0.2125 g Sbst.: 0.5005 g CO_2, 0.1242 g H_2O, 0.1135 g $BaSO_4$.

$C_{23}H_{26}N_2SO_3 + H_2O$. Ber. C 64.48, H 6.54, S 7.47.
Gef. » 64.23, » 6.55, » 7.29.

Die Einwirkungsproducte der schwefligen Säure auf Violett- und Grün-Base gehen beim Behandeln mit Soda auch zunächst in chinoïde Körper über, denen aber bald die weitere Zersetzung unter Bildung der freien Base nachfolgt. In ähnlicher Weise verhalten sie sich beim Kochen mit Wasser. Wegen dieser geringen Beständigkeit der chinoïden neutralen Sulfite haben wir von einer Reindarstellung derselben absehen müssen.

München, Chem. Laboratorium H. Weil.

599. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die zweite räumlich isomere Componente der Allozimmtsäure.

(Eingeg. am 10. Oct. 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Wie vor kurzem mitgetheilt[1]), erhält man beim Zusammenbringen von Allozimmtsäure mit Brucin in absolut-alkoholischer Lösung zwei in ihrer Löslichkeit und sonstigen Eigenschaften verschiedene isomere Brucinsalze der Formel: $C_9H_8O_2$, $C_{23}H_{26}N_2O_4$. Das schwerer lösliche, leicht in krystallinischer Form zu erhaltende Salz vom Schmp. 151° gab bei der Zersetzung eine Säure, welche nach ihrer Löslichkeit in niedrig siedendem Petroläther, nach ihrem Schmp. 58—59°, vor allem aber nach der krystallographischen Messung des Hrn. Dr. Soellner identisch ist mit der früher von Liebermann[2]) beschriebenen Isozimmtsäure aus der Cocapflanze. Die Krystalle dieser Säure zeigen einseitig rechts liegende Flächen.

Das zweite, leichter lösliche Brucinsalz, welches als dicker Syrup bei der Verdunstung des Alkohols zurückbleibt, wurde gleichfalls zusammen mit Hrn. Allen untersucht. Beim Trocknen im Exsiccator erhält man dieses Salz schliesslich als eine zerreibliche Masse. Hie und da schieden sich aus dem Syrup Krystalle ab, die den Krystallen des ersten Salzes ähnlich sind, sich aber doch in Bezug auf bestimmte Flächen von diesem scharf unterscheiden. Wenn es bis jetzt auch noch nicht gelungen ist, den Syrup vollständig krystallinisch zu er-

[1]) Diese Berichte 38, 2562 [1905]. [2]) Diese Berichte 23, 141 [1890].

halten, so glaube ich doch, dass dies unter bestimmten Bedingungen möglich ist.

Die diesem Salze zu Grunde liegende Säure wurde genau wie früher abgeschieden. Auch hier wurde zuerst eine ölige Säure erhalten, die sodann in Petroläther aufgenommen wurde. Aus der Petrolätherlösung krystallisirte zuerst etwas Allozimmtsäure aus, danach aber schieden sich sehr lange, zugespitzte Nadeln ab, welche wie die Säure aus dem ersten Salz bei 58—59° schmolzen.

Hr. Dr. Soellner hatte wieder die grosse Liebenswürdigkeit, die Krystalle zu messen, und theilt uns darüber Folgendes mit:

Zweite Isozimmtsäure.

»Die sehr dünnen Kryställchen sind säulenförmig entwickelt, wasserklar und zu radial-strahligen Büscheln aggregirt. An Krystallformen treten auf ein Prisma, das den säulenförmigen Habitus bedingt und oben eine (nach Naumann) positive Pyramide. Am unteren Ende der Säulchen sind keine Krystallflächen, da hier die Kryställchen immer zusammengewachsen sind. Gut messbar ist nur das Prisma, das vorne den für Isozimmtsäure (Liebermann) charakteristischen Winkel von 55° 10′ (gemessen) zeigt.

Die Flächen der Pyramide sind wegen ihrer ausserordentlichen Kleinheit und weil diese Flächen zudem ein wenig gewölbt sind, nur bis auf etwa annähernd 1° genau messbar gewesen. Die sehr steile Pyramide ergab das Zeichen 5 P̶ 2 unter Zugrundelegung des für die Liebermann'sche Isozimmtsäure berechneten Axenverhältnisses:

$$a:b:c = 0.5555:1:0.4053.$$
$$\beta = 70^0\,8'.$$

Beobachtete Formen: ∞ P, 5 P̶ 2.

Winkel:	Gemessen:	Berechnet:
∞ P : ∞ P (vorne)	= 55° 10′ *	—
∞ P : 5 P̶ 2	= 23° 1′	23° 49′
5 P̶ 2 : 5 P̶ 2	= 94° 30′	95° 53′.

Auf Spaltbarkeit konnte ebensowenig, wie bei der ersten Isozimmtsäure wegen der Kleinheit der Kryställchen untersucht werden.

Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht auf der Symmetrie-Ebene. Auf den Prismenflächen tritt jeweils eine Axe etwas geneigt aus. Die convexe Seite der Hyperbeläste ist violett gefärbt, die concave roth. Die Dispersion der Axen ist ziemlich beträchtlich. $\varrho < v$.

Die Auslöschungsschiefe auf den Prismenflächen beträgt, gegen die vordere Prismenkante gemessen, im stumpfen Winkel β ca. 35°.

Die an den Kryställchen ausgebildeten wenigen Flächen gestatten keinen Hinweis auf einen etwaigen hemiëdrischen Habitus derselben. Bei der zuerst untersuchten Isozimmtsäure liegt in Folge des regel-

mässig einseitigen Auftretens von Pyramidenflächen die Wahrscheinlichkeit nahe, dass dieselbe der sphenoïdischen Klasse (monoklin-hemimorphen Klasse) des monoklinen Systems angehört und demnach als Rechts-Isozimmtsäure aufzufassen wäre. Die hier untersuchte Isozimmtsäure müsste alsdann der Links-Isozimmtsäure entsprechen. Ob das der Fall ist, kann bis jetzt an dem vorhandenen Material nicht entschieden werden. Die Lösung dieser Frage auf krystallographischem Wege muss weiteren Untersuchungen an flächenreicheren Krystallen vorbehalten bleiben.«

Hieraus ergiebt sich, dass die neue Säure aus dem leicht löslichen Salz, wie zu erwarten war, Isozimmtsäure (L.) ist, die jedoch in ihrer Ausbildung bestimmte Unterschiede von der zuerst erhaltenen Isozimmtsäure aufweist. Vor allem fehlen die einseitig liegenden Flächen.

Soweit waren die Untersuchungen bis Juli gediehen, als die eintretende Hitzeperiode ein vorläufiges Abbrechen der Arbeiten nöthig machte. Es zeigte sich nämlich, dass die zuerst ölig abgeschiedenen Säuren aus beiden Salzen durch den Einfluss der Wärme sehr rasch in Allozimmtsäure übergingen.

Als wir aber Ende August die Arbeit wieder aufnahmen, erhielten wir wieder aus beiden Salzen die Isosäuren. Aus dem leichter löslichen Salz wurden diesmal sehr schöne, dicke Prismen erhalten. Nach der Untersuchung des Hrn. Dr. Soellner stimmen die Krystalle jedoch vollständig mit den zuerst aus dem leichter löslichen Salz erhaltenen Krystallen überein und besassen ebensowenig einseitig liegende Flächen.

Danach scheint es, dass die neue Säure in ihrer Ausbildung in ganz bestimmter Weise Abweichungen zeigt von der Liebermann-schen Isozimmtsäure.

Liebermann hat bereits seine Isozimmtsäure auf optische Activität untersucht, ohne dabei eine Drehung nachweisen zu können. Zu dem gleichen Resultate gelangten auch wir. Weder die eine noch die andere Säure liess in 4-proc. Lösung eine Drehung erkennen.

Dass aber trotzdem in den beiden Säuren spiegelbildliche Modificationen vorliegen müssen, ergiebt sich aus dem Drehungsvermögen der Brucinsalze.

So ergab eine 1.32-proc. Lösung des schwerer löslichen, krystallinischen Brucinsalzes vom Schmp. 151° (in absolutem Alkohol)

$$[\alpha]_D = -24.89^0,$$

während das zweite Salz, welches nach dem vollständigen Trocknen bei 129° unscharf schmolz, in 1.32-proc. Lösung die Drehung

$$[\alpha]_D = -13.98^0$$

zeigte.

Man sieht hieraus, dass das Brucin, welches in alkoholischer Lösung —85° dreht, durch die Salzbildung mit den isomeren Säuren sehr wesentlich und zwar verschieden stark in seiner Drehung beeinflusst wird — ein Einfluss, der doch wohl nur der Asymmetrie der beiden Säuremoleküle zugeschrieben werden kann.

Es erscheint daher nicht ausgeschlossen, dass bei grösserer Concentration und in längeren Röhren sich bei den Säuren Activität nachweisen lässt.

Trotz der Inactivität der Säurelösungen und trotz des Mangels der hemiëdrischen Flächen bei der zuletzt untersuchten Isozimmtsäure, zweifle ich, besonders auch auf Grund der Beobachtungen bei der Zimmtsäure, die in der folgenden Abhandlung mitgetheilt sind, nicht daran, dass die aus der Allozimmtsäure zu erhaltenden Zimmtsäuren entgegengesetzt räumliche Modificationen vorstellen und schlage vor, die Allozimmtsäure als *r*-Allozimmtsäure und die beiden Componenten als *d*- resp. *l*-Allozimmtsäure zu bezeichnen.

Es ist mir endlich eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Hrn. Geh.-Rath Liebermann meinen herzlichen Dank abzustatten für die freundliche Ueberlassung so reichlicher Mengen des kostbaren allozimmtsauren Anilins, wodurch der Fortgang der ohnehin so schwierigen Untersuchungen wesentlich gefördert wurde.

Strassburg i. Els., Chem. Institut von Erlenmeyer u. Kreutz.

600. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die Trennung der Zimmtsäure in räumlich isomere Componenten.

(Eingeg. am 10. Oct. 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In einer früheren Mittheilung [1]) hatte ich angegeben, dass nach Versuchen von Bade, die vor etwa zwei Jahren ausgeführt wurden, die Zimmtsäure mit Brucin nur ein Salz ergiebt. Die Versuche waren in Benzollösung ausgeführt worden. Eine Wiederholung der Versuche ergab quantitativ ein Brucinsalz vom Schmp. 92—93°, welches, wie die Analyse zeigte, die Zusammensetzung $C_9H_8O_2, C_{23}H_{26}N_2O_4 + C_6H_6$ besitzt.

Da ich aber bei den vielen Spaltungsversuchen die Erfahrung gemacht habe, dass das Lösungsmittel, in welchem die Spaltung vorgenommen wird, oft von grosser Wichtigkeit ist, habe ich zusammen mit Hrn. Allen, so wie bei der Allozimmtsäure, die Brucinsalz-

[1]) Diese Berichte 38, 2562 [1905].

bildung der gewöhnlichen Zimmtsäure in absolutem Alkohol vorgenommen.

Wie wir gefunden haben, giebt unter diesen Bedingungen die Zimmtsäure gleichfalls zwei in Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften ganz verschiedene Salze.

Trotzdem wir bei den einzelnen Versuchen, so weit dies möglich ist, die gleichen Bedingungen innegehalten haben, verliefen die Trennungen der Salze bei den verschiedenen Versuchen sehr verschieden von einander, ohne dass wir heute im Stande sind, einen Grund für diese Verschiedenheiten anzugeben[1]), wie überhaupt auf diesem absolut neuen Gebiete subtilster Isomerie uns eine Menge neuer ungewohnter Erscheinungen entgegentraten.

Ich beschränke mich heute auf die Mittheilung eines Versuches, bei welchem meiner Meinung nach die Trennung verhältnissmässig normal verlaufen ist.

2.96 g (1 Mol.-Gew.) Zimmtsäure wurden in 10 ccm absolutem Alkohol durch gelindes Erwärmen gelöst und diese Lösung mit einer Lösung von 7.88 g (1 Mol.-Gew.) Brucin in 35 ccm absolutem Alkohol vereinigt. Die Mischung bildet sofort eine ausserordentlich klebrige Flüssigkeit. Nach dem Verdunsten von ca. vier Fünfteln des Alkohols schieden sich ca. 6 g klare Tafeln vom Zersetzungspunkt 131° aus. Nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wurden 5.2 g Krystalle erhalten, welche sich bei 135° zersetzten, das heisst die Hälfte der Gesammtmenge von angewandter Zimmtsäure und Brucin (5.2 statt 5.42 g).

Die Mutterlauge von diesen Krystallen gab beim Verdunsten im Exsiccator ein dickes Gummi, welches ca. 4.8 g wog. Diese Menge wird noch vermehrt durch Vereinigung mit dem aus dem Waschalkohol der Krystalle zu erhaltenden Gummi und beträgt dann gleichfalls 5.2 g. Behandelt man dasselbe in der Kälte mit Aether, so erhält man schliesslich ein kleinkrystallinisches, weisses Pulver, welches sich nach dem Trocknen nicht sehr pünktlich bei 107° zersetzt.

Ein Versuch, dieses Salz aus Alkohol krystallisirt zu erhalten, gab nicht das gewünschte Resultat, vielmehr wurde wiederum eine gummiartige Masse erhalten.

Die qualitative Untersuchung beider Salze ergab, dass sie sowohl Brucin wie Zimmtsäure enthielten.

Bei einer anderen Trennung wurde dieses zweite Salz direct in seideglänzenden Nädelchen erhalten. In anderen Fällen endlich wurde ein Salz, welches sich bei 111—113° zersetzt, beobachtet. Wie im

---

[1]) Anscheinend spielt hier die Temperatur eine wichtige Rolle.

Folgenden gezeigt, scheinen diese Salze vom Zersetzungspunkt 107° und 113° noch nicht ganz einheitlich zu sein.

Um zu zeigen, dass es sich hier um dieselbe Art der Isomerie handelt wie bei der Allozimmtsäure, wurden die folgenden Versuche angestellt.

Zunächst wurden die Salze analysirt. Sie lieferten die für $C_9H_8O_2$, $C_{23}H_{26}N_2O_4$ verlangten Werthe. In zweiter Linie wurde die Polarisation gleichprocentiger Lösungen untersucht.

Verschiedene Drehungsversuche mit einprocentigen Lösungen des höher schmelzenden Salzes ergaben durchweg:

$$[\alpha]_D = 0,$$

während eine einprocentige Lösung des niedriger schmelzenden Salzes eine Drehung:

$$[\alpha]_D = -10.84^0$$

zeigte.

Eine 5.97-procentige Lösung des bei 135° schmelzenden Salzes dagegen zeigte sogar Rechtsdrehung:

$$[\alpha]_D = +8.82^0.$$

Eine gleichprocentige Lösung des anderen Salzes ergab direct nach der Herstellung starke Linksdrehung, die aber während der Beobachtung immer schwächer wurde, sodass sie nicht mehr abgelesen werden konnte. Nach dem Verdünnen dieser Lösung mit Alkohol auf ca. 1 pCt. wurde erhalten:

$$[\alpha]_D = -8.67^0.$$

Aus diesen Beobachtungen ergiebt sich, dass auch hier die den Salzen zu Grunde liegenden Säuren einen wesentlichen und zwar verschiedenen Einfluss auf das Drehungsvermögen des Brucins ausüben. Alle Drehungsbestimmungen wurden in absolut-alkoholischer Lösung vorgenommen. In alkoholischer Lösung dreht Brucin $[\alpha]_D = -85^0$, während das höher schmelzende Salz rechts dreht. Alles deutet darauf hin, dass es sich hier um die Salze räumlich entgegengesetzter Säuren handeln muss.

Um dafür Anhaltspunkte zu gewinnen, haben wir die Salze zersetzt und die freien Säuren gewonnen. Dieselben waren äusserlich kaum verschieden von der Zimmtsäure. Die aus den Salzen vom Zersetzungspunkt 135° abgeschiedenen Säuren schmolzen jedoch stets bei 134°, während aus dem Salz vom Zersetzungspunkt 113° eine Säure vom Schmp. 133° und aus dem Salz vom Zersetzungspunkt 107° eine Säure vom Schmp. 132—133° erhalten wurde. Vier- bis acht-procentige Lösungen der abgeschiedenen Säuren ergaben durchweg $[\alpha]_D = 0$, also genau wie bei den Allozimmtsäuren.

Es blieb daher als einzige Möglichkeit der Unterscheidung die Untersuchung der Krystalle. Zu diesem Zweck wurden vier Säureproben aus den Salzen der folgenden Schmelzpunkte:

1. Schmp. 135°, 2. Schmp. 113°, 3. Schmp. 135°, 4. Schmp. 107°, aus bei 60° siedendem Petroläther krystallisirt.

Bei allen Krystallisationen wurden Krystalle erhalten, welche einen hemiëdrischen Eindruck machten. Um dieses festzustellen und vor allem, um nachzuweisen, ob es sich um Rechts- und Links-Krystalle handelte, haben wir die vier Proben, bezeichnet als Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, Hrn. Dr. Soellner übergeben. Derselbe theilte uns darüber Folgendes gütigst mit:

Die Untersuchung der vier Proben ergab das folgende Resultat.

Es scheint hier thatsächlich eine deutliche Enantiomorphie vorzuliegen. Am deutlichsten zeigen dieses die Proben in den Gläschen Z_1 und Z_3, welche beide die gleiche einseitig linke Ausbildung der Flächen aufweisen. Die monoklinen Kryställchen sind dünntafelig nach dem Klinopinakoïd $\infty \mathrm{P} \infty$, das in der Holoëdrie die Symmetrieebene ist. Die übrigen, äusserst schmal ausgebildeten Flächen, die in der Holoëdrie zu beiden Seiten der dünnen Täfelchen auftreten mussten, treten hier bei Z_1 und Z_3 immer nur vorwiegend links auf, nur untergeordnet treten einzelne Flächen auch nach rückwärts geneigt auf. Es spricht also alles dafür, dass wir es hier mit einer deutlich links entwickelten Form zu thun haben.

Die andere rechte Form kommt in Z_4 und Z_2 nicht so deutlich zum Ausdruck. Die Kryställchen von Z_4 sind zwar sehr gut ausgebildet, zeigen aber meist die schmalen Flächen nach beiden Seiten. Nur die Fläche m P tritt nur nach oben geneigt auf, aber nicht nach rückwärts. Dieses ist also bei den Kryställchen Z_4 die einzige Fläche, welche auf einen etwaigen hemiëdrischen Charakter der Substanz hinweist. Die Kryställchen würden demnach die rechte Form darstellen. Etwas deutlicher kommt die rechte Form zum Ausdruck bei den Kryställchen in Z_2, bei denen auch von den ∞ P- und $\mathrm{P} \infty$ -Flächen zuweilen einzelne nur rechts oder vorwiegend rechts auftreten. Es spricht also in der That alles dafür, dass wir es hier mit zwei enantiomorphen Formen zu thun haben, die also der sphenoïdischen Klasse (monoklin-hemimorphen Klasse) des monoklinen Systems angehören würden, ebenso wie Rechts- und Links-Weinsäure.

Auf Grund des Mitgetheilten kann es kaum zweifelhaft sein, dass die gewöhnliche Zimmtsäure aus zwei enantiomorphen Modificationen besteht, die wie die activen Componenten racemischer Verbindungen sich weder von einander, noch von der Zimmtsäure selbst durch chemische Reactionen unterscheiden lassen, deren Verschiedenheit aber deutlich in die Erscheinung tritt in den Verbindungen mit dem einseitig asymmetrischen Brucin und in der enantiomorphen Ausbildung der Krystalle.

Die von mir früher mitgetheilten Anschauungen müssen also dahin erweitert werden, dass auch in der Zimmtsäure die vier Substituenten C_6H_5, H, H, COOH räumlich um den Aethylenkern gruppirt sind. Ich nehme jedoch davon Abstand, heute schon in theoretische Erörterungen über diese neue und unerwartete Isomerie einzutreten.

So viel aber ist sicher, dass diese Isomerie nach den verschiedensten Richtungen interessante Perspectiven eröffnet, welchen ich an der Hand des Experimentes folgen werde.

Die Untersuchung einer Reihe anderer ungesättigter Säuren ist bereits in Angriff genommen worden, und ebenso soll, sobald das Material an getrennten Zimmtsäuren hinreicht, mit Hülfe derselben versucht werden, racemische Basen in optisch active Componenten zu trennen.

Endlich sei mitgetheilt, dass wir auch das Brucinsalz der Erlenmeyer'schen Isozimmtsäure in alkoholischer Lösung dargestellt haben. Dasselbe wird als ein farbloser Syrup erhalten, der schliesslich zu einer gelatineartigen Masse austrocknet. Bei der Analyse wurden die berechneten Werthe gefunden. Die aus dem Salz abgeschiedene Säure war ein Gemisch von Isozimmtsäure und Allozimmtsäure, welche letztere sich ja so sehr leicht aus der Isozimmtsäure bildet.

Die ausführliche Mitteilung erfolgt an anderer Stelle.

Strassburg i. E., Chem. Institut von Erlenmeyer & Kreutz.

---

601. E. Erlenmeyer jun. und Ad. Kreutz: Ueber die Bildung der 1.2-Hydrocinnamyliden-malonsäure und der 1.2-Hydrocinnamyliden-essigsäure.

(Eingeg. am 10. October 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die Mittheilung von C. N. Riiber[1]): »Ueber die Bildung isomerer Hydrocinnamyliden-essigsäuren« im vorletzten Hefte dieser Berichte veranlasst uns, schon heute auf Versuche einzugehen, welche wir bereits vor längerer Zeit begonnen haben, deren vollständiger Abschluss indess noch einige Zeit in Anspruch nehmen wird.

Als wir zusammen mit Hrn. Mitscherlich die früher von Erlenmeyer und Matter[2]) bei der Condensation von Zimmtaldehyd und Hippursäure erhaltene Säure der Constitution:

$$C_6H_5.CH:CH.CH:C\genfrac{}{}{0pt}{}{<COOH}{<NH.COC_6H_5},$$

welche bei 232° schmilzt, in Alkali gelöst der Reduction mit Aluminium-Amalgam und Wasser unterwarfen, erhielten wir eine in farb-

---

[1]) Diese Berichte 38, 2742 [1905]. [2]) Ann. d. Chem. 337, 274 [1904].

losen Blättchen krystallisirende Säure vom Schmp. 184°, welche, wie zu erwarten war, die Zusammensetzung $C_{18}H_{17}NO_3$ zeigte, also aus der ursprünglichen Säure durch Aufnahme von einem Molekül Wasserstoff entstanden war.

Auf Grund der bisherigen Erfahrungen sollte dieser Säure die folgende Constitution zukommen:

$$C_6H_5.CH_2.CH:CH.CH<^{COOH}_{NH.COC_6H_5}.$$

Die Beobachtung jedoch, dass die Säure bei der Oxydation mit Kaliumpermangannt sofort Benzaldehyd abgab, war besser mit der folgenden Formel vereinbar:

$$C_6H_5.CH:CH.CH_2.CH<^{COOH}_{NH.COC_6H_5},$$

und es schien nicht unmöglich, dass das schwere Radical in der α-Stellung hier einen abweichenden Reductionsverlauf veranlasst hatte.

Ein Versuch, die durch Reduction aus der Cinnamylidenmalonsäure gebildete Säure[1]) zu oxydiren, gab deutlich den Geruch nach Phenylacetaldehyd, wie auch Riiber[2]) gefunden hat, neben dem Geruch nach Benzaldehyd[3]).

Darnach enthält diese Säure die Doppelbindung in 2.3-Stellung. Andere aus $\alpha\beta, \gamma\delta$-ungesättigten Säuren durch Reduction gewonnene Säuren dagegen geben wieder wie die obige Säure sofort Benzaldehyd, und es schien daher angezeigt, durch die Darstellung der neben dem Benzaldehyd entstehenden Oxydationsproducte den Ort der Doppelbindung festzustellen.

Da aber in zwei Fällen die Abscheidung des zweiten Oxydationsproductes grosse Schwierigkeiten bereitete, entschlossen wir uns, die Oxydation zuerst bei einer Säure zu studiren, welche auf Grund ihrer Bildung die Doppelbindung in 3.4-Stellung enthält.

Eine solche Säure stand in der zuerst von Fichter und Bauer[4]) dargestellten 1.2-Hydrocinnamyliden-essigsäure zur Verfügung, welche von Riiber auf einem anderen Wege dargestellt wurde. Da jedoch die Methode der Darstellung dieser Säure nach Fichter und Bauer etwas umständlich ist, schlugen wir zu ihrer Gewinnung mit bestem Erfolg den folgenden Weg ein.

Durch käufliches Styron wurde so lange trockne, gasförmige Salzsäure geleitet, bis die Gewichtszunahme einem Molekulargewicht Salzsäure auf ein Molekulargewicht Styron entsprach. Das so erhal-

---

[1]) Ann. d. Chem. 306, 259 [1899]. [2]) Diese Berichte 37, 3120 [1904].

[3]) Wie wir uns überzeugten, giebt fertig gebildeter Phenylacetaldehyd bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat allmählich Benzaldehydgeruch.

[4]) Diese Berichte 31, 2001 [1898].

tene schwarze Rohproduct wurde mit Soda und Wasser gewaschen und sodann der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen. Unter 80—100 mm Druck geht bei 140—180° die Hauptmenge als gelbes Oel über[1]), welches die Eigenschaften des Styrylchlorids zeigt.

Zur Darstellung des 1.2-Hydrocinnamyliden-malonesters brachten wir zuerst molekulare Mengen von Malonester und einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat zusammen und gaben dazu ein Molekulargewicht Styrylchlorid.

Unter Erwärmung tritt sofort Reaction ein. Nach längerem Stehen wird das Reactionsgemisch in viel Wasser gegossen und der sich ölig abscheidende Ester ausgeäthert.

Da der Ester nicht fest wurde, wurde er mit alkoholischem Kali in der Kälte verseift. Dabei scheidet sich in glänzenden Schuppen ein in Alkohol schwer lösliches Kaliumsalz ab. Die aus dem Salz gewonnene Säure krystallisirt aus Benzol in feinen Nadeln vom Zersetzungspunkt 132°. Dadurch unterscheidet sich die Säure wesentlich von der 1.4-, sowie der 3.4-Hydrocinnamyliden-malonsäure.

Wie alle Malonsäuren, spaltet auch die vorliegende Säure beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Kohlensäure ab. Nach dem Aufhören der Gasentwickelung lässt man erkalten, wobei die Schmelze krystallinisch erstarrt. Zur weiteren Reinigung wird sie in Natriumbicarbonat gelöst und die Lösung zur Wegnahme geringer, indifferenter Verunreinigungen mit Aether extrahirt. Beim Ansäuern der Lösung fällt dann eine rein weisse Säure, welche aus niedrig siedendem Petroläther in glänzenden Blättchen erhalten wird, welche, wie die von Fichter und Bauer, sowie von Riiber erhaltene 1.2-Hydrocinnamyliden-essigsäure scharf bei 90° schmilzt. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{11}H_{12}O_2$.

Die Oxydation der Säure mit Kaliumpermanganat in der Kälte ergab in Uebereinstimmung mit dem Versuch von Riiber einerseits Benzaldehyd und Benzoësäure, andererseits Bernsteinsäure, welche nach der Krystallisation aus Wasser bei 182° schmolz.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Strassburg i. E. Chem. Institut von Erlenmeyer & Kreutz.

[1]) Da der Druck unserer Wasserleitung sehr wechselt, waren keine genauen Zahlen zu erhalten.

602. E. Noelting und E. Kopp: Zur Kenntniss des Amido-*p*-dichlorbenzols.

(Eingegangen am 9. October 1905.)

Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Amido-*p*-dichlorbenzol liegen widersprechende Angaben vor. Schlieper[1]) konnte eine Diazoverbindung überhaupt nicht erhalten, sondern nur eine Diazoamidoverbindung, »welche aber die für diese Substanzen charakteristischen Umsetzungen nicht zeigt«. Zettel[2]) untersuchte diese Verbindung näher, liess aber die Frage offen, ob dieselbe nicht vielleicht eine Amidoazoverbindung sei. Andererseits erwähnen die Patente 112820, 116675 Diazoniumsalze des *p*-Dichloranilins und aus denselben dargestellte Azofarbstoffe. Unter diesen Umständen schien es nicht ohne Interesse, diese Verhältnisse einer erneuten Untersuchung zu unterwerfen und auch weitere Derivate des bis jetzt noch wenig untersuchten Dichloranilins darzustellen, um so mehr, als diese Base jetzt von der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron in reinem Zustande und zu sehr billigem Preise in den Handel gebracht wird. Das Dichlor-anilin schmilzt, wie in der Literatur angegeben, bei 50°; es siedet bei 246° (Thermometer ganz im Dampf) unter einem Druck von 744 mm.

Dichloranilin ist eine schwache Base, deren Salze durch Wasser zum grossen Theile dissociirt werden, sich aber aus absolutem Alkohol umkrystallisiren lassen.

Das Chlorhydrat bildet farblose Nadeln, die bei 191—192° schmelzen, das Sulfat glänzende Schuppen, Schmp. 196—197°, das Nitrat Schuppen, welche bei 165° unter Verkohlung braune Dämpfe entwickeln. In allen drei Salzen wurde die Säure mit $^1/_{10}$-*n*. Alkali mit Phenolphtaleïn als Indicator titrirt. Erhitzt man molekulare Mengen Dichloranilin und Benzoylchlorid auf 160° während ca. ½ Stunde, so erhält man das Dichlor-benzanilid, welches aus Alkohol in seidenglänzenden Nadeln, Schmp. 120°, krystallisirt. In heissem Alkohol und Ligroïn leicht, in kaltem schwer löslich, leicht in Aceton, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff.

$C_{13}H_9Cl_2NO$. Ber. N 5.26. Gef. N 5.5.

Während Anilin mit Schwefelkohlenstoff bekanntlich sehr leicht reagirt, bietet die Darstellung des Tetrachlordiphenyl-thioharnstoffes, $CS(NH.C_6H_3Cl_2)_2$, einige Schwierigkeiten.

35 g Dichloranilin, 25 g Alkohol, 25 g Schwefelkohlenstoff und 5 g gepulvertes Aetzkali wurden mehrere Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler in gelindem Sieden erhalten, der Ueberschuss an Alkohol und

---

[1]) Diese Berichte 26, 2465 [1893]. [2]) Diese Berichte 26, 2471 [1893].

Schwefelkohlenstoff abdestillirt und der Rückstand in Wasser gegossen. Das in Flocken abgeschiedene Product erwies sich als ein Gemenge von noch unverändertem Dichloranilin neben wenig Tetrachlordiphenylthioharnstoff. Durch oft wiederholte Krystallisation aus verdünntem Alkohol, worin das Dichloranilin bedeutend leichter löslich ist, liess sich eine Trennung der beiden Körper erzielen. Die Ausbeute an Thioharnstoff war auch durch noch so langes Kochen der Reactionsmischung keineswegs zu erhöhen.

Tetrachlordiphenylthioharnstoff krystallisirt aus Alkohol in sehr feinen, farblosen Nadeln, welche bei 174° schmelzen. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwer löslich in Ligroïn, unlöslich in Wasser. Mit starken Mineralsäuren gekocht, entwickelt er den charakteristischen Geruch der Senföle.

$C_{13}H_8Cl_4N_2S$. Ber. N 7.63, Cl 38.75.
Gef. » 7.80, » 38.89.

Diazotirung des *p*-Dichlor-anilins.

16 g Dichloranilin (= $^1/_{10}$ Mol.) werden in der Wärme in einer Mischung von 40 ccm Schwefelsäure von 66° Bé. und 100 ccm Wasser gelöst, die Lösung unter Umschwenken schnell abgekühlt. Dadurch scheidet sich das *p*-Dichloranilin in sehr fein vertheilter Form wieder aus. Unter Umrühren lässt man sodann in die auf 5° abgekühlte Suspension eine Lösung von 7.2 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser tropfenweise einfliessen. Das ausgeschiedene *p*-Dichloranilin verschwindet allmählich, indem eine gelbe Lösung des Dichlordiazobenzolsulfats entsteht. Das Ende der Reaction stellt man durch Tupfen auf Jodkaliumstärkepapier fest.

p-Dichloranilin zeigt eine starke Neigung, im Verlaufe der Diazotirung Tetrachlordiazoamidobenzol zu bilden, indem diazotirte Base auf noch unveränderte Base einwirkt. Um dies zu verhindern, ist es nothwendig, mindestens 7—8 Moleküle Säure auf 1 Mol. Base anzuwenden. Nimmt man weniger, so erhält man keine klare Diazolösung, sondern es bildet sich ein gelber Niederschlag: Tetrachlordiazoamidobenzol.

Die Bildung der Diazoamidoverbindung wird vollständig hintangehalten, wenn man *p*-Dichloranilin in concentrirt-schwefelsaurer Lösung mit Salpetrigschwefelsäure diazotirt. 16 g Base werden in 50 ccm concentrirter Schwefelsäure unter Erwärmen aufgelöst, die rasch abgekühlte Lösung diazotirt mit einer Lösung von 7.2 g Natriumnitrit in 50 ccm concentrirter Schwefelsäure. Die Temperatur kann während der Diazotirung ohne Nachtheil bis auf 20° steigen. Das Ende der Reaction erkennt man durch Verdünnen einer Probe mit Wasser und Tupfreaction auf Jodkaliumstärkepapier.

p-Dichlordiazobenzolsulfat und *p*-Dichlordiazobenzolchlorid zeigen in wässriger Lösung eine bemerkenswerthe Beständigkeit. So gab eine verdünnte salzsaure Lösung nach zwei Wochen langem Stehen die Diazoreaction (Farbstoffbildung mit alkalischem β-Naphtol) fast ungeschwächt. Es hatten sich in der Zeit nur ganz geringe Mengen eines bräunlichen Pulvers abgeschieden; Phenolgeruch war kaum wahrnehmbar.

p-Dichlor-diazobenzolperbromid, $C_6H_3Cl_2N_2Br_3$.

In eine aus 5 g Dichloranilin hergestellte verdünnte Diazolösung wurde eine Lösung von 9 g Brom in Bromkalium (5 g Salz und 10 g Wasser) unter Eiskühlung und starkem Umrühren einfliessen gelassen. Es begann sofort die Abscheidung eines intensiv gelben Niederschlages. Theoretisch wären nur 7.4 g Brom zur Reaction erforderlich. Dieselben genügen indessen nicht, sämmtliches Diazosalz in das Perbromid zu verwandeln, denn auf weiteren Bromzusatz fallen noch erhebliche Mengen Perbromid aus. Das ausgeschiedene Product wurde abfiltrirt und mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen. Zur Reinigung wurde in Aceton gelöst und durch Aether wieder ausgefällt: kleine, gelbe Blättchen, in Wasser und Aether unlöslich, in trocknem Zustande beständig, beim Erhitzen auf Platinblech verpuffend, bei 160° unter Zersetzung schmelzend.

Zur Brombestimmung wurde die Eigenschaft der Perbromide benutzt, mit verdünntem Ammoniak quantitativ in das entsprechende Diazobenzolimid überzugehen.

$C_6H_3Cl_2N_2Br_3$. Ber. Br 57.98. Gef. Br 58.36.

Dichlorbenzol-azo-β-Naphtol, $C_6H_3Cl_2.N:N.C_{10}H_6.OH$, bildet aus Eisessig feine orangerothe Nadeln, Schmp. 184°.

Ber. N 8.83. Gef. N 9.0.

Wir kuppelten weiter *p*-Dichlordiazobenzolchlorid mit Salicylsäure, mit β-Naphtoldisulfosäure R, β-Naphtoldisulfosäure G und Amidonaphtoldisulfosäure H in alkalischer Lösung. Während die Kuppelung mit den Naphtolsulfosäuren augenblicklich erfolgt, ist sie mit Salicylsäure erst nach etwa 24-stündigem Stehen beendigt.

p-Dichlorbenzolazo-salicylsäure färbt Wolle in saurem Bade hellgelb; von grösserer Ausgiebigkeit ist der Farbstoff auf chromirter Wolle. Auf Aluminiumbeize erzeugt er ein sehr lebhaftes, etwas grünliches Hellgelb.

Dichlorbenzolazo-naphtoldisulfosäure R färbt Wolle in saurem Bade röthlichorange.

Dichlorbenzolazo-naphtoldisulfosäure G erzeugt auf Wolle ein sehr gelbstichiges Orange.

Dichlorbenzolazo-amidonaphtoldisulfosäure H endlich färbt Wolle in saurem Bade blaustichig roth.

Vergleicht man diese Dichloranilinazofarbstoffe mit den entsprechenden nichtchlorirten Anilinazofarbstoffen, welche im Handel unter dem Namen Ponceau 2 G (Anilin + R-Säure), Orange G (Anilin + G-Säure) und Echtsäurefuchsin B (Anilin + H-Säure) vorkommen, so erkennt man als gemeinsame Eigenschaft dieselbe Ausgiebigkeit und das gleiche Egalisirungsvermögen. Dagegen zeigt sich ein bemerkenswerther Unterschied in den Nuancen, indem Ausfärbungen mit den Dichloranilinazofarbstoffen viel gelbstichigere Nuancen ergeben als gleichprocentige Ausfärbungen mit den genannten Anilinazofarbstoffen. Aus diesem Grunde haben wir unsere Dichloranilinazofarbstoffe auch mit *m*-Nitranilinazofarbstoffen verglichen. Es ergab sich dabei eine auffallende Uebereinstimmung der Nuancen. So sind Ausfärbungen anf gebeizten Streifen mit Dichlorbenzolazosalicylsäure einerseits und Alizaringelb GG (*m*-Nitranilin diazotirt + Salicylsäure) zum Verwechseln ähnlich. Das gleiche gilt für Ausfärbungen auf Wolle mit Dichlorbenzolazonaphtoldisulfosäure R und Orange III (*m*-Nitranilin + R-Säure). In Bezug auf die Nuance der Farbstoffe üben demnach zwei Chloratome im Dichloranilin denselben Einfluss aus wie eine zur Amidogruppe *m*-ständige Nitrogruppe.

p-Dichlor-benzonitril, $C_6H_3Cl_2.CN$

erhält man leicht nach der Sandmeyer'schen Methode durch Zersetzen von *p*-Dichlordiazobenzolsulfat in Gegenwart von Kaliumkupfercyanür. Farblose, seidenglänzende Nadeln, Schmp. 130°, bei vorsichtigem Erhitzen sublimirend, in heissem Wasser etwas löslich, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Ber. N 8.14, Cl 41.22.
Gef. » 8.00, » 41.44.

Die Verseifung des Nitrils macht Schwierigkeiten; immerhin lässt sich durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180° die schon bekannte, bei 156° schmelzende 1.2.5-Dichlor-benzoësäure erhalten.

Ber. Cl 37.12. Gef. Cl 36.97.

Behandelt man die Diazolösung mit saurem Kupferchlorür, so erhält man das bekannte 1.2.4-Trichlor-benzol (Sdp. 210° übereinstimmend mit Lesimple; ber. Cl 58.70, gef. Cl 58.52), welches sich auf diese Weise sehr leicht rein erhalten lässt.

Auch das 1.4-Dichlor-2-brom-benzol, welches noch nicht bekannt ist, kann in analoger Weise leicht dargestellt werden. Glänzende weisse Nadeln, Schmp. 35°, leicht löslich in Aether, Benzol, Ligroïn, etwas weniger in Alkohol.

Ber. 2 Cl + Br 66.28. Gef. 2 Cl + Br 66.71.

Das *p*-**Dichlor-phenol**, $C_6H_3Cl_2.OH$, lässt sich unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht oder nur mit schlechter Ausbeute aus der Diazoverbindung erhalten. Je saurer diese ist, desto besser die Ausbeute. Folgende Arbeitsweise hat sich als die vortheilhafteste erwiesen.

45 g *p*-Dichloranilin werden in 150 ccm concentrirter Schwefelsäure heiss gelöst und nach dem Erkalten mit einer Lösung von 21 g Natriumnitrit in 150 ccm concentrirter Schwefelsäure bei 20° diazotirt. Die Diazolösung wird darauf in einen Kolben mit 150 ccm Wasser gegossen und etwas reiner Sand zugegeben. Darauf erhitzt man unter Anwendung eines langen Rückflusskühlers über kleiner Flamme, sodass die Stickstoffentwickelung langsam vor sich geht. Dieselbe ist nach etwa 2 Stunden beendigt. Das gebildete Phenol sammelt sich am Boden des Gefässes als dunkel gefärbtes Oel. Man lässt hierauf erkalten, äthert aus, destillirt den Aether ab und unterwirft den Rückstand der Dampfdestillation. Es geht ein etwas gelblich gefärbtes Oel über, welches in der Vorlage erstarrt. Im Siedekolben verbleibt eine geringe Menge Harz (2 g). Aus dem Destillat äthert man das Phenol aus und reinigt es durch einmalige Destillation. Beim Erkalten erstarrt es zu einer farblosen, strahlig-krystallinischen Masse. Ausbeute 40 g = 90 pCt. der Theorie.

p-Dichlorphenol ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aether, wenig löslich in Wasser. Es hat einen sehr starken und anhaftenden Phenolgeruch. In verdünntem Alkohol gelöst, röthet es blaues Lakmuspapier, es zersetzt beim Kochen mit Wasser kohlensaure Alkalien; seine wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid kaum eine Färbung. Schmp. 58°, Sdp. 211° bei 744 mm Druck.

Ber. C 44.20, H 2.46, Cl 43.52.

Gef. » 44.17, » 2.73, » 43.30, 43.45.

p-**Dichlorphenyl-hydrazin**, $C_6H_3Cl_2.NH.NH_2$, lässt sich auf folgende Weise leicht erhalten.

25 g *p*-Dichloranilin wurden in 250 ccm verdünnter Salzsäure 1:5 in der Wärme gelöst, die Lösung in 400 ccm concentrirter Salzsäure eingerührt, das Ganze auf 5° abgekühlt und mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von 11 g Natriumnitrit diazotirt. Die klare Diazolösung wurde hierauf in eine kalt gehaltene Lösung von 80 g Zinnchlorür in 100 ccm concentrirter Salzsäure in dünnem Strahle einfliessen gelassen. Nach 24-stündigem Stehen wurde das ausgeschiedene, weisse, sehr voluminöse Zinndoppelsalz des Dichlorphenylhydrazins gesammelt, mit wenig gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und mit Natronlauge übergossen. Das dadurch erhaltene Gemisch von Hydrazinbase und Zinnhydroxyd wurde in Wasser suspendirt und das Hydrazin im Scheidetrichter mit Aether extrahirt. Die abgetrennte ätherische Lösung wurde mit geglühter Pottasche getrocknet und der Aether darauf verjagt. Die Ausbeute an ungereinigtem, etwas bräunlich gefärbten Hydrazin betrug

22 g = 81 pCt. der Theorie. Zur Reinigung wurde das *p*-Dichlorphenylhydrazin aus heissem Wasser umkrystallisirt:

Feine, weisse Nadeln, Schmp. 105°. *p*-Dichlorphenylhydrazin besitzt einen schwach aromatischen Geruch; es färbt sich bei längerem Liegen an der Luft gelblich. Ziemlich löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig. Reducirt bereits in der Kälte Fehling'sche Lösung. Das salzsaure Salz krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in Form von weissen Nädelchen.

$C_6H_6Cl_2N_2$. Ber. N 15.81. Gef. N 15.50.

Es wurde bereits von Zettel (loc. cit.) durch Reduction von Tetrachlordiazoamidobenzol erhalten.

Zettel gelang es nicht, Verbindungen mit Aldehyden zu gewinnen. Mit Benzaldehyd waren wir auch nicht glücklicher, aber mit *p*-Nitro- und Dimethyl-*p*-amido-Benzaldehyd bekamen wir schön krystallisirte Hydrazone.

3 g Hydrazin und 2 g 5 *p*-Nitro-benzaldehyd wurden getrennt in Eisessig gelöst und die vereinigten Lösungen zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrazon aus; es wird durch Umkrystallisiren in orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 220° erhalten. Schwerlöslich in Aether und Alkohol, leichter in Aceton, Benzol und Eisessig.

$C_6H_3Cl_2.NH.N:CH.C_6H_4.NO_2$. Ber. N 13.55. Gef. N 13.87.

Nimmt man die entsprechende Menge *p*-Dimethylamidobenzaldehyd, so erhält man ein gelbes, derbe Krystalle bildendes Hydrazon, Schmp. 120°, schwer löslich in Alkohol, leicht in den anderen organischen Lösungsmitteln.

Das der Dioxyweinsäure entsprechende Osazon wird erhalten durch Mischung der Lösungen von 2 g Hydrazin in 30 ccm verdünnter Salzsäure und 50 ccm Wasser einerseits und 6 g technischem dioxyweinsaurem Natrium in 20 ccm Wasser und 20 ccm concentrirter Salzsäure andererseits. Das Osazon, erkenntlich an der rothen Reaction mit Ferrichlorid, scheidet sich aus. Erhitzt man jetzt eine Zeitlang auf dem Wasserbade, so geht es in das Pyrazolon über, welches abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen wird. Es ist in Wasser, Alkohol, Aether schwer löslich, leichter in Benzol, Eisessig und Acetanhydrid, von dem es nicht acetylirt wird. Aus letzterem Lösungsmittel erhält man es in feinen, orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 236° unter Zersetzung. Löslich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe.

$$C_6H_3Cl_2.N\!<\!\begin{matrix} CO.C\;N.NH.C_6H_3Cl_2. \\ N = C.COOH \end{matrix}$$ Ber. N 12.55. Gef. N 12.44.

p-Dichlorphenyl-Nitrosaminnatrium bezw. -Isodiazotat. Durch Eingiessen einer ca. 15-procentigen Dichlorbenzoldiazoniumlösung in eine eiskalte, ca. $7^1/_2$-proc. Aetznatronlösung, und allmähliches Erhitzen bis auf 60°. Ein Theil des Salzes scheidet sich aus, ein weiterer wird durch Sättigen der Flüssigkeit mit festem Aetznatron gewonnen. Man krystallisirt aus Alkohol und erhält längliche, gelbgefärbte Krystalle, welche die bekannten Eigenschaften der Isodiazotate zeigen. Sie sind wasserfrei.

$C_6H_3Cl_2N_2ONa$. Ber. N 13.14. Gef. N 13.2.

Mit Essigsäure wird das freie Nitrosamin bezw. Isodiazohydrat erhalten als voluminöser, schwer löslicher, weisser Niederschlag.

Das Tetrachlor-diazoamidobenzol ist schon von Zettel durch Einwirkung von Amylnitrit auf eine alkoholische Lösung von Dichloranilin erhalten worden. Es bildet sich auch, wenn man Dichloranilin in Gegenwart ungenügender Säuremengen diazotirt. Am einfachsten erhält man es, wenn man zu der salzsauren Lösung von 2 Mol. Dichloranilin 1 Mol. Nitrit hinzufügt und dann die überschüssige Säure mit Acetat abstumpft. Bei der Reduction liefert es, wie Zettel angiebt, Dichloranilin und Dichlorphenylhydrazin, welches mit dem oben beschriebenen identificirt wurde.

Die Ueberführung in Tetrachlor-amidoazobenzol gelingt auf folgende Weise.

2 g krystallisirtes, salzsaures *p*-Dichloranilin, 3.5 g Tetrachlordiazoamidobenzol und 14 g *p*-Dichloranilin wurden während 45 Min. auf dem Oelbade auf 105—110° erhitzt. Die anfangs hellbraune Schmelze färbt sich allmählich tief dunkelroth. Nach dem Erkalten wurde sie in heissem Alkohol gelöst und mit heissem Wasser versetzt, bis eine Trübung entstand. Beim Abkühlen krystallisirt Tetrachloramidoazobenzol aus, während *p*-Dichloranilin in Lösung bleibt. Die Trennung des Amidoazokörpers von der überschüssigen Base lässt sich auch durch Wasserdampfdestillation bewerkstelligen. Das Tetrachloramidoazobenzol reinigt man durch wiederholtes Umkrystallisiren zuletzt aus 98-proc. Alkohol; schöne, gelbrothe Nadeln, Schmp. 196°. Ausbeute 2.5 g. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit tiefrother Farbe auf; das schwefelsaure Salz wird durch Wasserzusatz dissociirt. Versetzt man eine concentrirte schwefelsaure Lösung des Tetrachloramidoazobenzols mit der berechneten Menge Nitrosylsulfat und erwärmt etwas auf dem Wasserbade, so gelingt es leicht, das Tetrachloramidoazobenzol zu diazotiren. Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Einwirkung des Nitrosylsulfates statt. Durch Verdünnen der concentrirten, schwefelsauren Diazolösung mit Eis und Kuppeln mit alkalischem β-Naphtol erhält man einen granatrothen Farbstoff.

$C_6H_3Cl_2.N:N.C_6H_2Cl_2.NH_2$. Ber. N 12.54, Cl 42.38.
Gef. » 12.79, » 42.49.

Bei der Reduction erhält man Dichloranilin und Dichlor-*p*-phenylendiamin, Schmp. 170°.

Zur Herstellung der Monosulfosäure wurden 40 g Dichloranilin in 120 g stark gekühltes Oleum von 18 pCt. Schwefelsäureanhydrid eingetragen und die Mischung sodann im Oelbade auf 170—180° während etwa 2 Stunden erhitzt, bis alle Base verschwunden war. Durch Giessen auf Eis wird die Sulfosäure abgeschieden. Aus heissem Wasser, in welchem sie ziemlich löslich ist, umkrystallisirt, bildet sie weisse, glänzende Nadeln, welche sich als wasserfrei erwiesen.

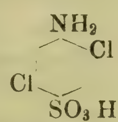
$C_6H_2Cl_2(SO_3H)NH_2$. Ber. Cl 29.34, N 5.78, S 13.22.
Gef. » 29.50, » 5.97, » 13.55.

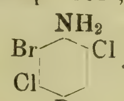
Das Natriumsalz, $C_6H_2Cl_2(SO_3Na)NH_2 + 5 H_2O$, welches in Wasser leicht löslich ist, bildet, weisse, glänzende Blättchen.

Ber. H_2O 25.42, Na 6.49.
Gef. » 25.27, » 6.45.

Das Baryumsalz krystallisirt wasserfrei.

Ber. Ba 17.59. Gef. Ba 17.53.

Die Constitution dieser Säure als 

wurde bewiesen einerseits durch ihre Oxydation zu Dichlorchinon, Schmp. 161°, andererseits durch Ueberführung in Dibromdichloranilin 

.

10 g des krystallisirten Natriumsalzes, in 80 g Wasser gelöst, wurden mit 6 g Kaliumbichromat, gelöst in 50 Wasser, und 15 ccm concentrirter Schwefelsäure vermischt und am absteigenden Kühler zum Sieden erhitzt, während gleichzeitig Wasserdampf durchgeleitet wurde, wobei das 2.5-Dichlor-chinon überdestillirt.

Das 2.4-Dibrom-3.6-dichlor-anilin wird durch Zusatz von Brom in geringem Ueberschuss zu der wässrigen Lösung der Sulfosäure erhalten. Dasselbe bildet sich auch aus dem Dichloranilin selbst mit Brom. Aus 50-proc. Essigsäure erhält man weisse Nadeln vom Schmp. 108°, welche in Wasser und verdünnten Mineralsäuren sozusagen unlöslich, in den organischen Lösungsmitteln ziemlich löslich sind.

$C_6H_3Cl_2Br_2N$. Ber. N 4.37, Cl+Br 72.20.
Gef. » 4.43, » 72.49.

Durch Zusatz von Nitrit zu der fein vertheilten Suspension der Sulfosäure in verdünnter Salzsäure erhält man das Diazoniumanhydrid in glänzenden weissen Krystallen, die recht beständig sind.

Trägt man die aus 19 g des Natriumsalzes bereitete Suspension des Diazoniumanhydrids in eine Lösung von 65 g Zinnchlorür in 75 ccm conc. Salzsäure ein, so erhält man die Dichlor-phenylhydrazin-sulfosäure in Form weisser feiner Nädelchen, die man durch Umkrystallisiren aus schwach salzsäurehaltigem Wasser reinigt. Die Säure ist wasserfrei und in ihrem Verhalten der Phenylhydrazinsulfosäure in jeder Beziehung ähnlich. Das Tartrazin färbt sehr schön kanariengelb.

$C_6H_2Cl(NH.NH_2)(SO_3H)$. Ber. Cl 27.62, S 12.45, N 10.89.
Gef. » 27.48, » 12.36, » 11.05.

Das Natriumsalz, weisse, fettglänzende Schuppen, enthält $3\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser (Ber. H_2O 18.42. Gef. H_2O 18.44), welche bei 155° vollständig entweichen. Im trocknen Salz wurden 8.22 pCt. Natrium gefunden, ber. 8.28.

Durch Nitriren von *p*-Dichloracetanilid mit rauchender Salpetersäure haben Beilstein und Kurbatow[1]) ein Gemisch der *p*- und *o*-Nitroverbindungen erhalten. Die Verseifung führt man zweckmässig durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade aus. Die Trennung der Isomeren bewirkten Beilstein und Kurbatow durch Behandeln der Nitroacetverbindungen mit Benzol, worin die *o*-Verbindung sehr schwer, die *p*-Verbindung leicht löslich ist. Man erhält ca. 1 Theil *o*- auf 5 Teile *p*-Verbindung. Die Trennung der Basen kann auch durch Destillation mit Wasserdampf, womit die *o*-Verbindung flüchtig ist, bewerkstelligt werden.

Bei dem ganz analog constituirten *p*-Xylidin hatten Nölting und Holzach beobachtet, dass die Ausbeute an *o*-Derivat erhöht wird, wenn man die Acetverbindung in concentrirter Schwefelsäure löst und bei ca. 50° nitrirt. Hier ist dies merkwürdiger Weise nicht der Fall.

10 g Dichloracetanilid wurden bei ca. 45° in 40 g Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst und allmählich mit 20 ccm Nitrirsäure (200 g Salpetersäure in 1000 g Schwefelsäure) versetzt. Nach $\frac{1}{4}$ Stunde wurde auf Eis gegossen und nach dem Filtriren und Trocknen mit Benzol behandelt.

Es hatte sich nur das bei 145—146° schmelzende *p*-Nitroderivat gebildet. Durch Erhitzen der beiden Chlornitroaniline mit Anilin auf 180° werden keine Diphenylamin-Derivate gebildet; die Ausgangsmaterialien bleiben unverändert.

---

[1]) Ann. d. Chem. 196, 222.

Bei der Reduction liefert das Dichlor-*p*-nitroanilin das schon bekannte Dichlor-*p*-phenylendiamin, dessen Schmelzpunkt wir bei 170° fanden.

Ber. N 15.82. Gef. N 15.99.

Die Diacetylverbindung schmilzt bei 294—296°. Ber. N 10.73. Gef. N 10.99.

Aus dem Dichlor-*o*-nitroanilin wird durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure oder mit Zinkstaub und Natonlauge, nach Hinsberg, diese Berichte 28, 2947 [1895], das entsprechende Diamin erhalten, welches noch nicht bekannt ist.

p-Dichlor-*o*-phenylendiamin ist in den organischen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich, nur Ligroïn und Wasser lösen es etwas schwerer. Aus allen Lösungen, am schönsten aus heissem Wasser, scheidet es sich in äusserst feinen, zu Büscheln verwachsenen Nadeln ab, welche allerdings beim Filtriren infolge ihrer fadenähnlichen Biegsamkeit zu einer recht unansehnlichen teigigen Masse sich zusammenballen. Etwas grössere Krystalle erhält man aus heissem Alkohol, dem man etwa $^1/_3$ seines Volumens an Wasser zugiebt. Die beste Reinigung geschieht jedoch durch Sublimation, welche bei vorsichtigem Erhitzen der Substanz auf etwas über die Schmelzpunkttemperatur in reichlichem Maasse stattfindet. Wir erhielten es auf diese Weise in glänzend weissen Nadeln, welche bei 100° schmelzen und auch bei längerem Aufbewahren ihre Farbe nicht verändern.

$C_6H_6Cl_2N_2$. Ber. N 15.82, Cl 40.11.
Gef. » 16.08, » 40.03.

Durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von 1 g Diamin und 2 g Phenanthrenchinon erhält man das Phenanthro-dichlorphenazin,
$C_6H_2Cl_2<\begin{matrix}N:C.C_6H_4\\ \vdots\quad\vdots\\ N:C.C_6H_4\end{matrix}$, in weichen, hellgelben Nadeln, Schmp. 289°, die in Alkohol und Aether fast unlöslich, in heissem Benzol, Xylol, Eisessig, löslich sind.

Ber. N 8.02. Gef. N 8.24.

Mülhausen i./E. Chemieschule.

603. E. Noelting und K. Dziewoński: Zur Kenntniss der Rhodamine.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. October 1905.)

Ueber die Rhodamine existirt eine sehr umfangreiche Patentlitteratur, welche in den Bänden II—VII von Friedländer zusammengestellt ist.

Die wissenschaftliche Bearbeitung dieser Farbstoffklasse ist dagegen eine noch wenig eingehende, wenigstens sind uns nur drei Arbeiten: Bernthsen (Chemiker-Zeitung 1892, S. 1956), Richard Meyer (diese Berichte 32, 2112 [1899]) und Piutti (diese Ber. 31, 1327 [1898]) bekannt.

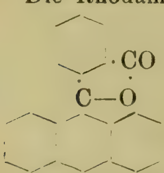
Die erstere befasst sich hauptsächlich mit der Erforschung der Constitution der durch Einwirkung von Alkylhalogeniden auf die Rhodamine erhaltenen sogenannten Anisoline und charakterisirt dieselben als Rhodaminester; die zweite beschreibt das einfachste Rhodamin und einige seiner Abkömmlinge, die dritte endlich das *symm.* Diphenylrhodamin.

Wir haben unsererseits eine neue Untersuchung dieser ganzen Körperklasse unternommen, deren erste Resultate wir heute mittheilen wollen.

Die Arbeit wurde im Jahre 1902 in Gemeinschaft mit Dr. A. Wack begonnen, alsdann unterbrochen und in diesem Jahre mit Dr. Dziewoński wieder aufgenommen. Die mit W. bezeichneten Analysen sind von Hrn. Wack, alle anderen von Hrn. Dziewoński ausgeführt worden.

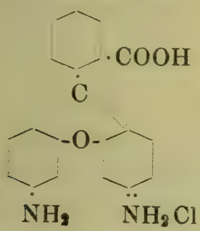
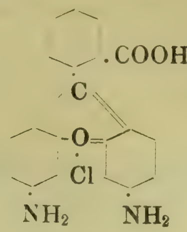
Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, die uns durch Ueberlassung von Material unterstützt hat, möchten wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

Die Rhodamine sind als Diaminoderivate des von Rich. Meyer eingehend studirten Fluorans (s. nebenstehende Formel) aufzufassen, und den farblosen, weiter unten beschriebenen Basen kommt wohl zweifellos, wie dem Fluoran selbst und dem Dichlorfluoran (Fluoresceïnchlorid), die lactoïde Structur zu.

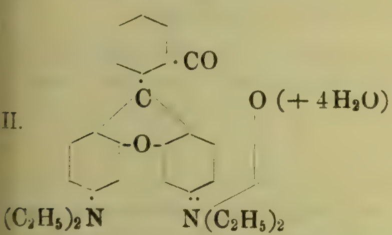
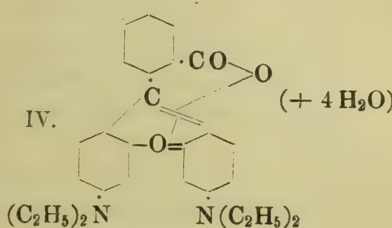


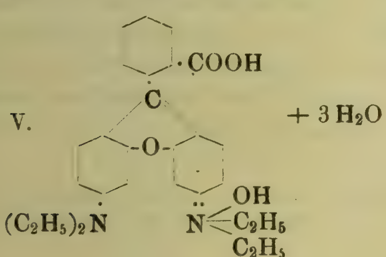
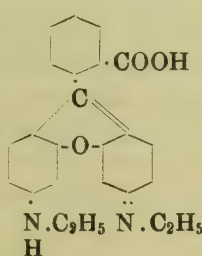
Was die Rhodaminsalze anbetrifft, so liegen zwei Structurmöglichkeiten vor. Man kann sie betrachten als Analoge der Triphenylmethanfarbstoffe (wobei wir im Folgenden die chinoïde Formel zu Grunde legen, die ja mit Leichtigkeit in die Rosenstiehl'sche oder

neue Baeyer'sche umgeschrieben werden kann) oder als Oxoniumsalze, entsprechend den Formeln I oder II:

I.  II. 

Die gefärbten Rhodaminbasen könnten innere Salze, eine Art Betaïne sein, oder vielleicht auch Ammoniumhydroxyde bei den tetrasubstituirten, bezw. freie Chinonimide bei denjenigen, die eine secundäre oder primäre Aminogruppe enthalten, was durch folgende Formeln ausgedrückt würde:

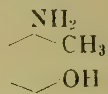
III.  IV. 

V.  VI. 

Wir glauben nicht, dass das bis jetzt vorliegende experimentelle Material berechtigt, sich definitiv für die eine oder andere Auffassung zu entscheiden, da es mit beiden in Uebereinstimmung zu bringen ist, und ziehen deshalb vor, zunächst weitere theoretische Erörterungen zu unterlassen.

Es wird ganz allgemein stillschweigend angenommen, dass in dem Fluoresceïn und den Rhodaminen die OH- bezw. NH_2-Gruppe sich in Parastellung zum Fundamentalkohlenstoff befinden. Ein positiver Beweis hierfür liegt aber nicht vor, worauf vor längerer Zeit von Graebe (diese Berichte 28, 28 [1895] hingewiesen wurde.

Dieser Beweis ist nun durch folgenden, von Noelting und Battegay vor etwa drei Jahren ausgeführten, aber bisher nicht veröffentlichten Versuch erbracht worden. Condensirt man das *o'*-Amido-*o*-kresol



mit Phtalsäureanhydrid unter den Bedingungen, unter denen man mit *m*-Amidophenol das einfachste Rhodamin erhält, so bildet sich ein diesem in jeder Beziehung analoger Farbstoff, der natürlich auch eine analoge Constitution besitzen muss. In diesem Falle ist nun aber die Orthostellung der Amidogruppen zum Fundamentalkohlenstoff ausgeschlossen.

Das schön krystallisirende, ziemlich schwer lösliche Sulfat wurde analysirt.

0.1823 g Sbst.: 10.8 ccm N (22°, 746 mm).

$C_{22}H_{18}N_2O_3.H_2SO_4$. Ber. N 6.14. Gef. N 6.40.

Die Färbungen sind denen des typischen Rhodamins ausserordentlich ähnlich. Dass das benachbarte Orcin ein Fluoresceïn lieferte, war übrigens auch schon bekannt.

Tetramethyl-rhodamin.

Die Darstellung wurde entsprechend dem D. R.-P. 44002 ausgeführt.

Das Chlorhydrat bildet grüne, metallisch-glänzende Nädelchen, die beim Aufbewahren im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure drei Moleküle Wasser verlieren. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol mit carminrother Farbe und orangegelber Fluorescenz.

0.9264 g Sbst. verloren im Vacuum-Exsiccator 0.1016 g H_2O. — 0.2998 g Sbst.: 0.0896 g AgCl.

$C_{24}H_{23}N_2O_3Cl + 3H_2O$. Ber. H_2O 11.30, Cl 7.44.
Gef. » 10.98, » 7.39.

Tetramethyl-rhodaminbase, $C_{24}H_{22}N_2O_3 + 3H_2O$.

Die durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge des oben beschriebenen Chlorhydrates ausgeschiedene Base ist in Wasser und in überschüssigem Alkali fast unlöslich. Sie löst sich leicht dagegen in verdünntem Alkohol (von 30—40 pCt.), wobei sie aus der heissen Lösung in schön metallisch-glänzenden, grünen Blättchen krystallisirt.

Die so erhaltene grüne Base enthält Krystallwasser, welches sie beim Erhitzen auf 120—130° verliert.

Die grüne Base löst sich farblos in siedendem Aether, Benzol, Toluol und Xylol. Aus den Xylollösungen krystallisirt die Base in flachen, farblosen Nadeln, die ein Molekül Krystallxylol enthalten.

Durch Erhitzen derselben auf 130—150° erhält man die xylolfreie Base, die bei 232° schmilzt. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

Grüne, wasserhaltige Base: 1.518 g Sbst. verloren beim Trocknen 0.1900 g H_2O.

$C_{24}H_{22}N_2O_3 + 3 H_2O$. Ber. H_2O 12.28. Gef. H_2O 12.60.

Analyse der wasserfreien, farblosen Base:

0.1597 g Sbst.: 0.4358 g CO_2, 0.0809 g H_2O.

$C_{24}H_{22}N_2O_3$. Ber. C 74.61, H 5.70.

Gef. » 74.43, » 5.63.

Farblose Base aus Xylol:

Xylolgehalt: 1.9642 g Sbst. verloren beim Erhitzen auf 150° 0.4278 g C_8H_{10}.

$C_{24}H_{22}N_2O_3 + C_8H_{10}$. Ber. C_8H_{10} 21.54. Gef. C_8H_{10} 21.78.

Xylolfreie, farblose Base:

0.1561 g Sbst.: 0.4291 g CO_2, 0.0806 g H_2O.

$C_{24}H_{22}N_2O_3$. Ber. C 74.61, H 5.70.

Gef. » 74.97, » 5.73.

Tetraäthyl-rhodamin.

Darstellung entsprechend D. R.-P. 44002 ausgeführt.

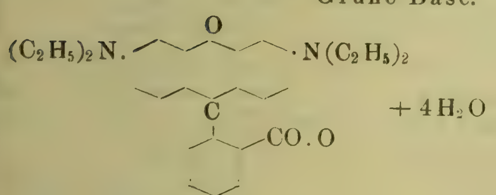
Das Chlorhydrat, $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$, krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in metallisch-glänzenden Blättchen, die in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht mit carmoisinrother Farbe und orangegelber Fluorescenz löslich sind.

0.2668 g Sbst.: 0.0792 g AgCl. — 0.3044 g Sbst.: 0.0906 g AgCl.

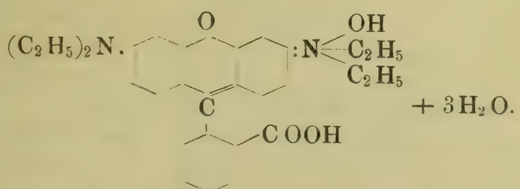
$C_{28}H_{31}O_3N_2Cl$. Ber. Cl 7.42. Gef. Cl 7.36, 7.34.

Tetraäthyl-rhodaminbase.

Grüne Base.



oder



Behandelt man die Lösung des Chlorhydrates mit concentrirtem Alkali, so fällt ein röthlicher, fast weisser Niederschlag aus, der nach

der Verdünnung der alkalischen Flüssigkeit mit Wasser leicht in Lösung geht.

Um die grüne Base zu erhalten, werden 10 g Chlorhydrat mit 400 g verdünnter (1—2-procentiger) Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt und die Lösung filtrirt. Aus dem Filtrat krystallisirt die Base in Form von prächtig glänzenden, grünen Blättchen. Sie kann völlig rein erhalten werden, wenn man sie aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Löslich in Wasser, Alkohol mit rother Farbe und grüner Fluorescenz. Farblos löslich in Aether, Benzol, Xylol u. s. w.

Die grüne Base verliert das Krystallwasser beim Aufbewahren im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure, indem sie farblos wird. Erhitzt auf 70—80°, wird sie farblos, bei 95° zerfliesst sie, wird sodann wieder fest, um bei 165° zu einer klaren, rothen Flüssigkeit zusammenzuschmelzen.

Wasserbestimmung: 1.1283 g Sbst. verloren (im Vacuumexsiccator über H_2SO_4): 0.1596 g H_2O.

$C_{28}H_{30}N_2O_3 + 4H_2O$. Ber. H_2O 14.01. Gef. H_2O 14.14.

Farblose Base. Wird erhalten beim Trocknen der wasserhaltigen, grünen Base, oder durch Lösen derselben in absolutem, siedendem Alkohol, wobei sie sich aus der erkalteten Lösung in grossen, fast farblosen Prismen ausscheidet. Die wasserfreie Base schmilzt bei 165°. Sie löst sich ziemlich leicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol mit rother Farbe, farblos in Xylol. Durch Erhitzen mit absolutem Alkohol (auf 150°) wird sie nicht verestert.

Sie krystallisirt aus heisser Xylollösung in Form von schönen, farblosen Prismen, die ein Molekül Krystallxylol enthalten, bei 75° weich werden und bei 92° zusammenfliessen.

Durch Erhitzen dieses xylolhaltigen Productes auf 140—150° erhält man die oben erwähnte, bei 165° schmelzende Base.

I. 0.1796 g Sbst. (durch Trocknen erhaltene Base): 0.5018 g CO_2, 0.1086 g H_2O. — II. Aus absolutem Alkohol: 0.1730 g Sbst.: 0.4808 g CO_2, 0.1050 g H_2O. — III. 0.1401 g Sbst.: 8.3 ccm N (19°, 750 mm). — IV. Xylolfreie Base: 0.0994 g Sbst.: 0.2766 g CO_2, 0.0608 g H_2O (Wack).

$C_{28}H_{30}N_2O_3$.	Ber.	C 76.02,	H 6.78,	N 6.33.
	Gef.	» 76.20, 75.80, 75.89,	» 6.72, 6.74, 6.79,	» 6.71.

Analyse der xylolhaltigen Base:

I. 0.2306 g Sbst.: 0.6720 g CO_2, 0.1574 g H_2O (Wack). — II. 0.3220 g Sbst.: 14.8 ccm N (18°, 737 mm) (Wack).

$C_{28}H_{30}N_2O_3 + C_8H_{10}$. Ber. C 79.03, H 7.3, N 5.1.
Gef. » 79.47, » 7.5, » 5.1.

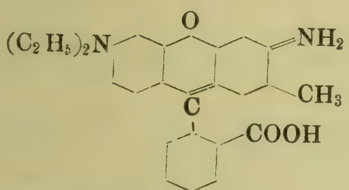
Die Bestimmung des Molekulargewichts der farblosen Tetraäthylrhodaminbase wurde mittels der ebullioskopischen Methode unter Anwendung von Chloroform als Lösungsmittel ausgeführt:

g Lösungsmittel	g Substanz	g Substanz auf 100 g Chloroform	Erhöhung	Gefundene Molekulargrösse
26.92	0.5750	2.13	0.18°	434
32.35	0.6652	2.05	0.175°	430

Ber. 442.

Diäthyl-homorhodamin.

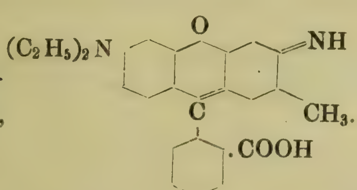
Darstellung nach der P.-A. der Baseler Chem. Fab. (Bindschedler) 17374 durch Condensation von Diäthyl-*m*-amidooxybenzoylbenzoësäure, $C_6H_3 < {N(C_2H_5)_2 \atop OH}$, mit *m*-Amido-*p*-kresol in Gegenwart
$CO.C_6H_4.COOH$
von concentrirter Schwefelsäure[1]).

Diäthyl-homorhodaminchlorhydrat,  $+ 3H_2O$,

krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, in grünen, metallisch glänzenden Prismen. Es löst sich leicht in Alkohol mit gelber Fluorescenz und enthält drei Moleküle Krystallwasser, welches es beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure verliert.

Analyse: 1. Verlust beim Trocknen: 0.5788 g Sbst. verloren 0.0662 g H_2O. — 2. Chlorbestimmung: 0.2782 g Sbst.: 0.0824 g AgCl. — 0.2670 g Sbst.: 0.0784 g AgCl.

$C_{25}H_{25}N_2O_3Cl + 3H_2O$. Ber. H_2O 11.01, Cl 7.23.
Gef. » 11.43, » 7.32, 7.26.

Diäthyl-homorhodaminbase, 

Die Farbbase wird aus dem Chlorhydrat erhalten, indem man dasselbe mit concentrirtem Ammoniak behandelt und den Niederschlag aus verdünntem Alkohol oder Xylol krystallisirt. Im ersten Falle

[1]) Friedländer, IV, S. 263.

scheidet sich aus der erkalteten, alkoholischen Lösung ein prächtig glänzendes, grünes Product in Form von Blättchen ab. Die so erhaltene Base enthält ein Molekül Krystallalkohol und ein Molekül Krystallwasser, die sie beim Erhitzen auf 150—160° theilweise verliert, indem sie weich wird und zusammenfliesst.

Die Anwesenheit des Krystallalkohols wurde durch die Analyse festgestellt, andererseits auch durch schwaches Erhitzen des Productes mit Essigsäure und concentrirter Schwefelsäure, wobei der Geruch des Essigesters deutlich wahrgenommen wurde.

Die Analyse der grünen Base ergab folgende Resultate: Verlust beim Trocknen auf 150°:

0.6647 g Sbst.: 0.0775 g $C_2H_5.OH$ und H_2O.

Ber. f. $C_{25}H_{24}N_2O_3 + (C_2H_5.OH + H_2O)$ auf Verlust von $C_2H_5.OH + \frac{1}{2}H_2O$ 11.85 pCt. $C_2H_5.OH + H_2O$.

Gef. f. » 11.60 » »

Das letzte halbe Molekül Wasser liess sich nicht ohne Zersetzung austreiben.

0.1516 g Sbst.: 0.3881 g CO_2, 0.0948 g H_2O. — 0.1591 g Sbst.: 0.4077 g CO_2, 0.1008 g H_2O. — 0.1752 g Sbst.: 10 ccm N (28°, 747 mm).

$C_{25}H_{24}N_2O_3 + C_2H_5.OH + H_2O$. Ber. C 69.82, H 6.90, N 6.03.
Gef. » 69.82, 69.88, » 6.94, 7.03, » 6.15.

Die Diäthylhomorhodaminbase löst sich fast farblos in siedendem Xylol. Aus der erkalteten Lösung krystallisirt sie in Form von goldglänzenden, rothen Blättern, die Krystallxylol enthalten.

Durch Erhitzen auf 170—175° wird das Product vom Xylol befreit, indem es in einen dunkelrothen, amorphen Körper vom Schmp. 210° übergeht.

Versuche, die Base in farbloser Form zu erhalten, sind erfolglos geblieben.

Analyse der xylolhaltigen Base:

1. Xylolgehalt: 0.8482 g Sbst. verloren beim Erhitzen auf 170° 0.1040 g Xylol;

2. 0.1635 g Sbst.: 0.4600 g CO_2, 0.0989 g H_2O.

$C_{25}H_{24}N_2O_3 + \frac{1}{2}$ Xylol. Ber. C_8H_{10} 11.72, C 76.82, H 6.40.
Gef. » 12.26, » 76.74, » 6.72.

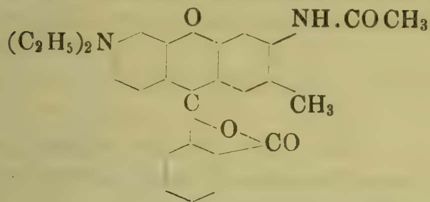
Xylolfreie, bei 210° schmelzende Base:

0.1604 g Sbst.: 0.4392 g CO_2, 0.0852 g H_2O. — 0.1400 g Sbst.: 8.9 ccm N (18°, 740 mm).

$C_{25}H_{24}N_2O_3$. Ber. C 75.00, H 6.00, N 7.10.
Gef. » 74.68, » 5.90, » 7.11.

Diese Base, mit Essigsäure und Schwefelsäure erhitzt, giebt keinen Geruch nach Essigester. Derselbe kann also nicht von der äthylirten Amidogruppe herstammen, sondern nur von Krystallalkohol.

Monoacetyl-diäthylhomorhodamin,



1 Theil des Diäthylhomorhodaminchlorhydrates wird mit 3—5 Theilen Acetanhydrid und 1—2 Tropfen concentrirter Schwefelsäure eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht. Das erhaltene Product wird in Wasser gegossen, mit Natriumbicarbonat neutralisirt und der in hellrothen Flocken ausgeschiedene Niederschlag filtrirt und getrocknet. Er wird durch Krystallisiren aus Xylol oder Benzol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Auf diese Weise erhält man das Acetylproduct in Form von weissen, kleinen Nädelchen, die aus der heissen Benzol- oder Xylol-Lösung in voluminöser Masse krystallisiren und bei 257—260° schmelzen.

Das Acetyldiäthylhomorhodamin löst sich leicht in Salzsäure in der Kälte und giebt ein hellroth gefärbtes Salz, welches tannirte Baumwolle schön gelbstichig roth färbt.

Die Ausgiebigkeit ist derjenigen der nicht acetylirten Verbindung gleich, die Lichtechtheit jedoch geringer.

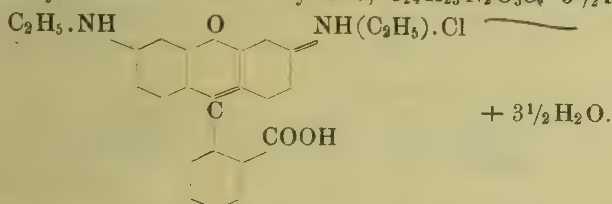
0.1635 g Sbst.: 0.4386 g CO_2, 0.0856 g H_2O. — 0.1446 g Sbst.: 8 ccm N (15°, 748 mm).

$C_{27}H_{26}N_2O_4$. Ber. C 73.30, H 5.88, N 6.33.
Gef. » 73.16, » 5.82, » 6.38.

Symm. Diäthyl-rhodamin.

Darstellung nach dem D. R.-P. 48731.

Diäthylrhodamin-chlorhydrat, $C_{24}H_{23}N_2O_3Cl + 3\frac{1}{2}H_2O$. see errata v. 38 p. 4614



Bräunlich-rothe, metallisch-glänzende Nadeln. Löst sich in heissem Wasser, wobei es theilweise dissociirt wird; leicht löslich in Alkohol (mit rother Farbe). Es wird völlig rein erhalten durch Umkrystallisiren aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser.

Das Chlorhydrat enthält Krystallwasser, welches es beim Trocknen im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure verliert.

I. Verlust beim Trocknen: 0.7116 g Sbst.: 0.0892 g H_2O.

II. Chlorbestimmung: 1. 0.2059 g Sbst.: 0.0626 g AgCl. — 2. 0.2165 g Sbst.: 0.066 g AgCl.

$C_{24}H_{23}O_3N_2Cl + 3^1/_2 H_2O$. Ber. H_2O 12.97, Cl 7.31.
Gef. » 12.82, » 7.52, 7.54.

Die Farbbase erhält man aus dem Chlorhydrat durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge bezw. Ammoniak und Krystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol.

Sie enthält ein Molekül Wasser, welches sie durch Trocknen bei 170—180° verliert. Bläulich-rothe, glänzende, rhombische Blättchen, die beim Trocknen in eine olivengrüne, amorphe Masse übergehen. Diäthylrhodamin löst sich schwer in Benzol, leichter in siedendem Xylol. Aus der schwach roth gefärbten Lösung in Letzterem scheidet sich die Base in Form einer dunkelroth gefärbten, voluminösen, krystallinischen Masse aus. (Der so erhaltene Körper enthält kein Krystallxylol, aber merkwürdiger Weise $^1/_2$ Mol. Wasser, welches er beim Erhitzen auf 150—160° verliert.)

Analyse: I. Wasserhaltige Base:

1. Wassergehalt: 0.6336 g Sbst. verloren bei 170—180° 0.0297 g H_2O.
2. 0.1534 g Sbst.: 0.3978 g CO_2, 0.0802 g H_2O.

$C_{24}H_{22}N_2O_3 + H_2O$. Ber. H_2O 4.45, C 71.28, H 5.94.
Gef. » 4.48, » 70.72, » 5.80.

Analyse der wasserfreien Base: 0.1524 g Sbst.: 0.4144 g CO_2, 0.079 g H_2O. — 0.1350 g Sbst.: 8.7 ccm N (19°, 735 mm).

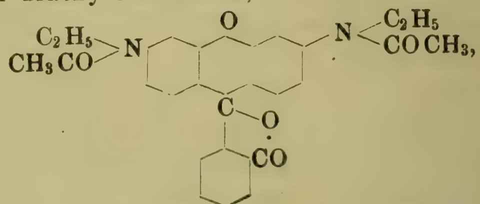
$C_{24}H_{22}O_3N_2$. Ber. C 74.61, H 5.70, N 7.25.
Gef. » 74.26, » 5.76, » 7.16.

Analyse der aus Xylol krystallisirten Base:

1. Verlust beim Trocknen (160°): 0.7396 g Sbst.: 0.0158 g H_2O. — 2. 0.1604 g Sbst.: 0.4308 g CO_2, 0.086 g H_2O. — 0.1748 g Sbst.: 11.0 ccm N (24°, 748 mm).

$C_{24}H_{22}N_2O_3 + ^1/_2 H_2O$. Ber. H_2O 2.33, C 72.91, H 5.82, N 7.08.
Gef. » 2.18, » 73.25, » 5.96, » 6.94.

Diacetyl-diäthylrhodamin,



wird erhalten, indem 1 Theil der Base mit 3—4 Theilen Acetanhydrid und 1—2 Tropfen concentrirter Schwefelsäure während einer Stunde am Rückflusskühler gekocht wird.

Das Product der Reaction wird in Wasser gegossen und mit Ammoniak neutralisirt, wobei es sich in Form von gelblichen Flocken ausscheidet. Man sammelt es auf dem Filter, trocknet und löst es in Xylol unter Zusatz von Thierkohle. Zur filtrirten, heissen Lösung setzt man Ligroïn, wobei sich langsam ein weisser, krystallinischer Niederschlag ausscheidet.

Das Diacetyldiäthylrhodamin krystallisirt aus Xylol-Ligroïn in farblosen, kleinen Prismen, die bei 205° schmelzen. Es ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, fast unlöslich in Ligroïn. Es löst sich in verdünnter, alkoholischer Salzsäure und färbt tannirte Baumwolle nur äusserst schwach, was zweifellos auf einer minimalen Verseifung während des Färbeprocesses beruht.

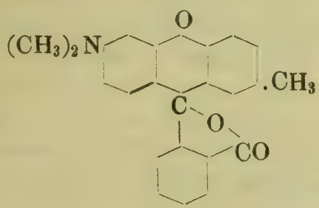
0.1699 g Sbst.: 0.4475 g CO_2, 0.088 g H_2O. — 0.1736 g Sbst.: 0.4540 g CO_2, 0.0857 g H_2O. — 0.2194 g Sbst.: 11.6 ccm N (21°, 733 mm).

$C_{28}H_{26}N_2O_5$.	Ber.	C 71.49,	H 5.53,	K 5.93.
	Gef.	» 71.83, 71.33,	» 5.75, 5.49,	» 5.80.

Aporhodamine.

Als Aporhodamine wollen wir, nach Analogie der Aposafranine, die Monaminoderivate des Fluorans bezeichnen. Sie können durch Condensation der Dialkylamidooxybenzoylbenzoësäuren mit *p*-Kresol und seinen Homologen erhalten werden (D. R.-P. 115911). Nach dem Patente der Höchster Farbwerke (D. R.-P. 139727) erhält man Monochlor-aporhodamine durch Ersatz eines Chloratomes im Dichlorfluoran durch eine alkylirte oder alphylirte Amidogruppe.

Das Aporhodamin



haben wir aus der Dimethyl-*m*-amidooxybenzoylbenzoësäure und *p*-Kresol durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade dargestellt.

Das Aporhodamin-chlorhydrat, $C_{23}H_{20}NO_3Cl + 2\,^1/_2 H_2O$, krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in bräunlichrothen Nadeln. Durch Kochen mit Wasser wird es dissociirt unter Bildung der freien, farblosen Base.

Durch Trocknen im Vacuum (über concentrirter Schwefelsäure) verliert das Chlorhydrat $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

1. Wassergehalt: 1.3482 g Sbst. verloren beim Trocknen 0.1420 g H_2O. — 2. 0.1794 g Sbst.: 0.4153 g CO_2, 0.0908 g H_2O. — 3. 0.2922 g Sbst.: 0.098 g AgCl (Wack). — 0.2951 g Sbst.: 0.0936 g AgCl. — 0.3374 g Sbst.: 0.1119 g AgCl. — 4. 0.2842 g Sbst.: 8.2 ccm N (17°, 750 mm) (Wack).

$C_{23}H_{20}NO_3Cl + 2^1/_2 H_2O$.

Ber. H_2O 10.24, C 62.93, H 5.70, N 3.20, Cl 8.09.
Gef. » 10.54, » 63.13, » 5.62, » 3.30, » 8.29, 7.85, 8.20.

Aporhodaminbase

wird erhalten, indem man das oben beschriebene Chlorhydrat mit Alkalien behandelt oder es mit überschüssigem Wasser längere Zeit kocht. Sie ist farblos, löst sich in Aether, Alkohol, Benzol etc. ungefärbt und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in Form von glänzenden, grossen, flachen, farblosen Nadeln. Schmp. 197°.

Aus heisser Xylollösung gewinnt man kleine, farblose Prismen, die Krystallxylol enthalten. Durch Erhitzen des xylolhaltigen Productes auf 180—185° erhält man den schon erwähnten, bei 197° schmelzenden Körper.

Versuche, eine gefärbte Aporhodaminbase zu erhalten, sind erfolglos geblieben:

Analyse der Base (Schmp. 197°).

0.1637 g Sbst.: 0.4660 g CO_2, 0.0792 g H_2O. — 0.1625 g Sbst.: 0.4618 g CO_2, 0.0766 g H_2O.

$C_{23}H_{19}O_3N$. Ber. C 77.31, H 5.32.
Gef. » 77.63, 77.50, » 5.37, 5.24.

Analyse der xylolhaltigen Base:

1. 1.7448 g Sbst. verloren beim Erhitzen auf 130—140° 0.2278 g Xylol. — 2. 0.1720 g Sbst.: 0.4958 g CO_2, 0.0904 g H_2O (Wack). — 0.1686 g Sbst.: 5.6 ccm N (24°, 748 mm) (Wack).

$C_{23}H_{19}NO_3 + ^1/_2$ Xylol. Ber. Xylol 12.92, C 79.20, H 5.84, N 3.40.
Gef. » 13.05, » 78.61, » 5.84, » 3.60.

Das Molekulargewicht der Aporhodaminbase wurde mittels der ebullioskopischen Methode unter Anwendung von Chloroform als Lösungsmitte bestimmt.

Lösungsmittel g	Substanz g	Substanz auf 100 g Lösungsmittel g	Erhöhung	Gef. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew. für $C_{23}H_{19}O_3N$
39.00	0.3850	0.986	0.10°	361	357
39.00	1.0565	2.70	0.275°	360	

Die Nuancen der hier beschriebenen Verbindungen variiren vom stark blaustichigen zum stark gelbstichigen Roth. Am blauesten ist

die Tetraäthylverbindung, dann kommen die Tetramethyl- und die Diäthylhomo-Verbindung, hierauf das *symm.* Diäthylrhodamin, dann das Acetylderivat des Homorhodamins und endlich das Aporhodamin, welches ausserordentlich gelbstichig ist. Auf tannirter Baumwolle erhält man mit 1 pCt. rothe Färbungen bei sämmtlichen Verbindungen, auf Seide dagegen zieht das Aporhodamin sehr schlecht. Technisch wichtig ist nur die Tetraäthylverbindung (Rhodamin B); die Methylverbindung, die schwerer löslich ist, wird kaum verwendet. Das Diäthylhomorhodamin und das *symm.* Diäthylrhodamin, an und für sich als zu schwach basisch unbrauchbar, sind in Form ihrer Ester (Irisamin, Rhodamin 6 G) von grosser Bedeutung.

Auf die Ester der Rhodamine werden wir in einer späteren Abhandlung näher eingehen.

Mülhausen i/Els., Chemieschule.

---

604. Rudolf Fabinyi und Tibor Szeki: Ueber die Condensation von Pyrogallol mit Aceton und Methyl-äthyl-keton.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. F. J. Universität zu Kolozsvár.]

(Eingegangen am 11. October 1905.)

In unserer letzten Mittheilung[1]) haben wir gezeigt, dass bei der Condensation des Brenzcatechins mit Aceton sich eine Verbindung bildet, deren empirische Zusammensetzung durch die Formel $C_{21}H_{24}O_4$ ausgedrückt wird. Der glatte Verlauf der Condensation veranlasste uns, auch andere mehrwerthige Phenole dieser Reaction zu unterwerfen. Es ist uns thatsächlich gelungen, — ebenso leicht wie aus Brenzcatechin — unter den gleichen Umständen auch aus Pyrogallol und Aceton ein analoges Condensationsproduct darzustellen.

Zu seiner Gewinnung löst man 20 g Pyrogallol in einem Gemisch von 10 g Aceton und 60 g Eisessig und erwärmt das Ganze nach Zugabe von 45 g rauchender Salzsäure (spez. Gewicht 1.19) in geschlossenem Rohr während $^3/_4$ Stunden auf 145°. Das dunkel röthlich-gelbe Reactionsgemisch scheidet beim Erkalten Kryställchen ab, die, mit Eisessig gewaschen und mit Wasser ausgekocht, 17 g wiegen. Die rohen Krystalle sind röthlich oder röthlich-gelb gefärbt und lösen sich — mit Ausnahme eines geringen unlöslichen Rückstandes — in heissem Eisessig und Alkohol leicht auf. Aus den Lösungen krystallisirt das Product immer auffallend bräunlich. Diese Braunfärbung kann bei-

---

[1]) Diese Berichte 38, 2307 [1905].

nahe vollständig verhindert werden, wenn man das Rohproduct aus kochender Essigsäure, nach Zugabe von einigen Tropfen verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Zur Analyse wiederholt man diese Operation wenigstens drei Mal und trocknet die Krystalle im Wasserstoffstrom bei 110°. Der auf diese Weise gereinigte Körper bildet sehr feine, schwach bräunliche oder röthlich-weisse Krystalle, die unter Zersetzung bei 260—265° schmelzen. Beim Erhitzen beginnen sie schon von 240° ab, sich braun zu färben. Sie lösen sich leicht in Alkalien mit schmutzig grünlich-brauner Farbe.

Die Analysen ergaben nicht vollkommen stimmende Zahlen für ein nach der Gleichung

$$2\,C_6H_3(OH)_3 + 3\,CH_3.CO.CH_3 = C_{21}H_{24}O_6 + 3\,H_2O$$

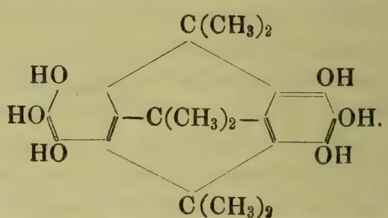
erwartetes Product.

0.1948 g Sbst.: 0.4775 g CO_2, 0.1127 g H_2O. — 0.2023 g Sbst.: 0.4986 g CO_2, 0.1140 g H_2O.

$C_{21}H_{24}O_6$. Ber. C 67.74, H 6.45.
Gef. » 66.85, 67.21, » 6.42, 6.26.

Die Analysen der im Folgenden beschriebenen Derivate dieses Körpers haben es trotzdem erwiesen, dass die Condensation im Sinne der obigen Gleichung vor sich geht. Der etwas geringer gefundene Kohlenstoffgehalt des Condensationsproductes ist darauf zurückzuführen, dass der Körper beim Reinigen etwas Sauerstoff absorbirt.

Die Constitution des neuen Körpers kann durch die folgende — durch die Eigenschaften desselben begründete — Structurformel ausgedrückt werden:



Dieser Formel nach kann die Verbindung beim Acetyliren oder Benzoyliren sechs Acetyl-, bezw. sechs Benzoyl-Gruppen aufnehmen, was wir auch thatsächlich nachweisen konnten.

Hexaacetylderivat.

Das Hexaacetylderivat wird mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium dargestellt. Zur Analyse wurde es aus heissem Methylalkohol umkrystallisirt, in welchem es ziemlich löslich ist. Es löst sich etwas schlechter in heissem Alkohol und nicht in Eisessig, Aceton und Benzol. Das reine Product bildet weisse Blättchen, die

bei 247—248° ohne Zersetzung schmelzen. Die alkoholische Lösung wird beim Kochen mit Laugen grünlich-braun gefärbt.

0.1899 g Sbst.: 0.4388 g CO_2, 0.0975 g H_2O. — 0.1773 g Sbst.: 0.4105 g CO_2, 0.0876 g H_2O.

$C_{33}H_{36}O_{12}$. Ber. C 63.46, H 5.76.
Gef. » 63.01, 63.14, » 5.70, 5.50.

Hexabenzoylderivat.

Das Hexabenzoylderivat ist am leichtesten erhältlich, wenn man das Condensationsproduct mit überschüssigem Benzoylchlorid kocht. Nach dem Abkühlen lässt man es so lange mit concentrirter Natronlauge stehen, bis das Reactionsproduct fest geworden ist. Dann wird es einige Mal mit Wasser ausgekocht, nach dem Trocknen in einem Gemisch von heissem Eisessig und Nitrobenzol gelöst und nach dem Filtriren mit Alkohol verdünnt, wobei der Körper in Gestalt von feinen, farblosen Blättchen ausfällt, die bei 289° schmelzen. Er löst sich schwer in heissem Eisessig und schlecht in Alkohol. Beim Kochen mit alkoholischen Laugen wird er schwer verseift.

0.1915 g Sbst.: 0.5314 g CO_2, 0.0823 g H_2O.

$C_{63}H_{48}O_{12}$. Ber. C 75.90, H 4.81.
Gef. » 75.68, » 4.77.

Einwirkung von Brom auf das Condensationsproduct.

Das Condensationsproduct liefert bei der Einwirkung von Brom auf die Eisessiglösung leicht ein Dibromid.

Zur Darstellung des Dibromids löst man 5 g von dem Condensationsproduct in 40 g Eisessig unter Erwärmen, kühlt die Lösung ab und giebt nun 2.5 ccm Brom, in 8 ccm Eisessig gelöst, in kleinen Antheilen unter Umrühren und etwas Abkühlen zu. Gegen Ende der Operation fallen aus der Lösung — unter Bromwasserstoffentwickelung — sehr feine Nädelchen aus, deren vollständige Ausscheidung zwei Stunden in Anspruch nimmt. Jetzt wird die Flüssigkeit von den Krystallen schnell abfiltrirt, die Krystalle werden mit wenig Eisessig gewaschen und über Aetzkali im Vacuum, später im Trockenschrank bei 105° getrocknet. Die eisessighaltigen Krystalle färben sich an der Luft blau.

Das Bromderivat besteht aus kleinen, bläulich-weissen Nadeln, die ungefähr bei 197—200° unter Zersetzung schmelzen. Diese Verbindung löst sich leicht in heissem Eisessig und Alkohol und krystallisirt aus diesen Lösungen mit blauvioletter Farbe. In Alkalien lösen sich die Krystalle anfangs mit intensiv rother Farbe, die nach kurzem Stehen in gelbroth übergeht. Der Analyse nach ist der Körper ein Dibromid.

0.2320 g Sbst.: 0.4036 g CO_2, 0.0856 g H_2O. — 0.2293 g Sbst.: 0.1614 g AgBr. — 0.2041 g Sbst.: 0.1426 g AgBr.

$C_{21}H_{22}O_6Br_2$. Ber. C 47.54, H 4.10, Br 30.18.
Gef. » 47.44, » 4.10, » 29.95, 29.73.

Die Stellung der Bromatome ist noch nicht festgestellt.

Dibrom-hexaacetylderivat.

In das Bromderivat können leicht sechs Acetylgruppen eingeführt werden.

Das reine Dibromhexaacetylproduct bildet nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder Essigsäure weisse, glänzende Blättchen, die bei 260° schmelzen. Alkoholische Laugen verseifen dasselbe ziemlich schwer; die Farbe der Lösung ist anfangs röthlich, später gelblichgrün.

0.2026 g Sbst.: 0.3756 g CO_2, 0.0828 g H_2O. — 0.2388 g Sbst.: 0.1150 g AgBr.

$C_{33}H_{34}O_{12}Br_2$. Ber. C 50.63, H 4.34, Br 20.46.
Gef. » 50.56, » 4.54, » 20.49.

Auf dieselbe Weise gelang es uns ferner, ausser Aceton auch Methyl-äthyl-keton mit Pyrogallol in Reaction zu bringen. Die Condensation des Pyrogallols mit Methyläthylketon verläuft aber viel weniger glatt wie mit Aceton. Bei Anwendung von 20 g Pyrogallol erhielten wir nur eine Ausbeute von 3—4 g. Diese Menge scheidet sich aus dem Reactionsgemisch erst nach einigen Tagen aus. Die Substanz ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich, aber unlöslich in Wasser. Für die Analyse krystallisirt man sie aus Essigsäure nach Zugabe von einigen Tropfen verdünnter Salzsäure und trocknet die Krystalle in Wasserstoffstrom bei 110°. Sie schmelzen über 260° unter Zersetzung.

Die Condensation erfolgte auch hier in der erwarteten Weise:

$$2\,C_6H_3(OH)_3 + 3\,CH_3.CO.C_2H_5 = C_{24}H_{30}O_6 + 3\,H_2O.$$

0.2014 g Sbst.: 0.5110 g CO_2, 0.1330 g H_2O.

$C_{24}H_{30}O_6$. Ber. C 69.56, H 7.24.
Gef. » 69.19, » 7.33.

Diese Verbindung enthält ebenfalls sechs Hydroxylgruppen, die sich acyliren lassen.

Das Hexaacetylproduct bildet nach dem Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure feine, weisse Nadeln, die bei 212° schmelzen.

0.1239 g Sbst.: 0.2942 g CO_2, 0.0692 g H_2O.

$C_{36}H_{42}O_{12}$. Ber. C 64.86, H 6.30.
Gef. » 64.75, » 6.20.

Für das Condensationsproduct aus Pyrogallol und Methyl-äthyl-keton kann man aller Wahrscheinlichkeit nach eine analoge Structur wie für das Acetonderivat annehmen.

Die Condensation, nach der beschriebenen Methode, von Pyrogallol mit anderen Ketonen als Aceton und Methyl-äthyl-keton ist uns bisher noch nicht gelungen.

Kolozsvár, September 1905.

---

605. C. F. Cross, E. J. Bevan und J. F. Briggs: Ueber Acetosulfate der Cellulose.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingeg. am 6. October 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

In einer vor kurzem veröffentlichten »Vorläufigen Mittheilung«[1]) haben wir eine Reihe gemischter Ester beschrieben, die bei der gleichzeitigen Einwirkung von Schwefelsäure, Essigsäureanhydrid und Essigsäure auf Cellulose entstehen. Wegen des stark ausgeprägten colloïdalen Charakters dieser Derivate bedingt ihre analytische Untersuchung ungewöhnlich grosse Schwierigkeiten. Bereits im Beginn unserer Arbeit bemerkten wir, dass die Präparate schon während der Darstellung gewisse, noch der Aufklärung bedürftige Veränderungen erlitten, die sich auf ihre Fähigkeit zur Wasseraufnahme und wahrscheinlich auch auf die Hydrolyse erstreckten. In der Zwischenzeit ist es uns gelungen, die Natur dieser Derivate und die Beziehungen der einzelnen Reihen zu einander etwas genauer zu kennzeichnen bezw. aufzuklären.

Um die experimentellen Schwierigkeiten zu vermeiden, die sich bei Behandlung der Producte mit Wasser ergaben, haben wir unser früheres Verfahren zur Isolirung der Producte dahin abgeändert, dass wir das Reactionsgemisch in Amylalkohol eingossen und den hierbei ausfallenden Niederschlag mit demselben Alkohol wuschen, bis er sich als frei von Schwefelsäure erwies.

Das so gewonnene Product konnte, ohne Veränderung zu erleiden, bei 100° getrocknet werden, verhielt sich aber in Berührung mit Wasser oder wässrigem Alkohol wie eine freie Säure. Bei quantitativen Versuchen fanden wir dann, dass seine Acidität annähernd der Hälfte der gebundenen Schwefelsäure äquivalent war.

---

[1]) Diese Berichte 38, 1859 [1905].

Es schien demnach, als ob — wenigstens bei Gegenwart von Wasser — die Schwefelsäuregruppe dieser Ester die Form $.SO_4H$ angenommen hätte.

Diese Vermuthung liess sich durch die Darstellung der Calcium-, Magnesium- und Zink-Salze bestätigen, die durch Eingiessen des Reactionsgemisches in Lösungen von Acetaten der betreffenden Metalle und Auswaschen der entstehenden Niederschläge mit destillirtem Wasser bis zum Verschwinden der löslichen Verunreinigungen gewonnen werden konnten.

Die Analyse dieser Verbindungen bezw. Salze gab Resultate, die mit den auf Grund des Aequivalentverhältnisses berechneten genügend übereinstimmten (vergl. weiter unten). Hieraus ging hervor, dass die in unserer »Vorläufigen Mittheilung« beschriebenen »neutralen Producte« in Wirklichkeit die Calciumsalze der Acetylcellulose-schwefelsäure gewesen waren. Jene Producte waren mit einem Leitungswasser ausgewaschen worden, das 20:100000 Calciumcarbonat enthielt, und so bot sich ihnen die Gelegenheit, im Verlaufe des etwas langwierigen Waschprocesses die äquivalente Menge basischer Substanz aufzunehmen.

Ein so gewonnenes und aus alkoholischer Lösung in Gestalt eines Häutchens abgeschiedenes Präparat gab bei der Analyse folgende Resultate:

Gesammte gebundene Schwefelsäure (H_2SO_4) . .	10.8 pCt.;
Gesammte Asche 6 5 pCt., darunter $CaSO_4$ . .	5.9 pCt.;

mithin waren 40 pCt. des Aequivalents der gesammten Schwefelsäurereste als $.SO_4.ca$ vorhanden.

Der folgende kurze Bericht über unsere neueren experimentellen Ergebnisse ergänzt unsere früheren Versuche und modificirt in der angedeuteten Richtung die seiner Zeit gezogenen Schlussfolgerungen, gleichzeitig bestätigt er aber auch die wesentlichen Punkte unserer voraufgegangenen Abhandlung.

Darstellung der Acetylcellulose-schwefelsäureester und ihrer Salze.

Es hat sich zur Erzielung einer möglichst vollständigen Esterificirung als vortheilhaft erwiesen, das Verhältniss Acetanhydrid : Eisessig von 1 : 1 auf 2 : 1 zu erhöhen. Das Resultat dieser Veränderung war die Verschiebung des Reactionsgleichgewichtes in dem Sinne, dass zur Erzielung der gleichen Menge gebundener Schwefelsäure wie früher jetzt ein höherer Gehalt des Gemisches an Schwefelsäure erforderlich wurde.

In den Reihen der gemischten Ester lassen sich drei deutlich hervortretende Stadien erkennen, die innerhalb gewisser Grenzen ganz bestimmten Gleichgewichtszuständen zu entsprechen scheinen.

I. Untere Reihen (5—6 pCt. gebundener Schwefelsäure).

Cellulose wurde mit dem Zehnfachen ihres Gewichtes einer Mischung aus 2 Theilen Acetanhydrid und 1 Theil Eisessig, die 4.25 pCt. Schwefelsäure enthielt, behandelt.

Als die Lösung vollkommen klar geworden war, wurde das Reactionsproduct in drei gleiche Theile getheilt und eingegossen in:

a) Amylalkohol,
b) eine Lösung von Zinkacetat,
c) eine Lösung von Magnesiumacetat.

Es erwies sich als nothwendig, zum Fällen und Auswaschen des Productes a) Amylalkohol anzuwenden, da dieses, falls hierzu destillirtes Wasser genommen wurde, nicht getrocknet werden konnte, ohne dass sich Schwefelsäure abspaltete, welche dann beim Trocknen des Präparats in der Wärme ihr Vorhandensein durch Verkohlen der Masse verrieth.

Das Auswaschen mit Amylalkohol wurde mehrere Tage hindurch fortgesetzt, bis auch die letzten Spuren Schwefelsäure entfernt waren. Die Producte b) und c) wurden mit kaltem, destillirtem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser neutral reagirte.

Das Product a) dieser Reihe stellte nach dem Trocknen bei 100° ein weisses, amorphes Pulver dar, reagirte aber in Berührung mit Wasser wie ein saurer Ester bezw. wie Acetylcellulose-schwefelsäure. Beim Kochen mit Wasser wird es schrittweise zersetzt. Es ist in kaltem Aceton und heissem, verdünntem Alkohol ohne Schwierigkeit löslich. Die Acetonlösung hinterlässt beim Eindunsten stark glänzende Häutchen von bemerkenswerther Zähigkeit.

Die Zink-, Calcium- und Magnesium-Salze sind in siedendem Wasser und verdünntem Alkohol unlöslich, werden aber von Aceton aufgenommen. Calcium- und Magnesium-Salz sind völlig neutrale Körper, die sich bei 100° trocknen lassen, ohne Zersetzung zu erleiden. Das Zinksalz dissociirt, wohl wegen der besonderen sauren Function dieses Metalls, selbst wenn es bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird, unter Freiwerden von Schwefelsäure und verkohlt beim Erhitzen auf 100° völlig.

II. Mittlere Reihen (9—10 pCt. gebundener Schwefelsäure) [1].

Der Ester selbst, sowie das Zink- und Magnesium-Salz wurden unter den oben angegebenen Bedingungen dargestellt, doch mit der Modification, dass behufs Erzielung der grösseren Menge gebundener

---

[1]) Identisch mit den »normalen Producten« der approximativen Formel $C_{24}H_{29}O_9[O.C_2H_3O]_{10}.SO_4Me^I$ in unserer ersten Mittheilung.

Schwefelsäure der Gehalt des Acetylirungsgemisches an Schwefelsäure auf 6.1 pCt. gesteigert wurde. In diesem Fall war es unmöglich, zur Isolirung des Productes a) Wasser zu verwenden, da dieses von destillirtem Wasser schon in der Kälte allmählich gelatinirt und gelöst wird. Das Calcium-, Magnesium- und Zink-Salz erwiesen sich dagegen als widerstandsfähig gegen kaltes Wasser und konnten hiermit bis zur neutralen Reaction ausgewaschen werden.

Das Product a), welches in diesem Fall auch bei 100° getrocknet werden darf, ohne dass es sich zersetzt, wird von kaltem Wasser gelatinirt; in heissem Wasser ist es löslich, doch verwandeln sich derartige Lösungen beim Abkühlen ebenfalls in gelatinöse Massen. In gewissem Grade ist das Product auch in kaltem, starkem Alkohol löslich; leicht löst es sich in heissem, verdünntem Alkohol und in Aceton.

Die Salze werden von heissem, verdünntem Alkohol leicht aufgenommen, die Lösungen gelatiniren aber beim Abkühlen ebenfalls. Die Calcium- und Magnesium-Salze sind stabil und entsprechen den »normalen« Acetosulfaten unserer ersten Mittheilung. Das Zinksalz dissociirte beim Trocknen und verkohlte bei 100° völlig.

III. Obere Reihen (25 pCt. gebundener Schwefelsäure).

Diese Producte sind löslich in Wasser. Man gewinnt sie durch Behandeln von Cellulose mit einem Gemisch gleicher Theile Acetanhydrid und Eisessig, welches 15 pCt. Schwefelsäure enthält. Als das Reactionsgemisch in Wasser eingegossen wurde, entstand eine Lösung, die behufs Entfernung unverändert gebliebener Cellulosefasern durch Tuch filtrirt wurde; hierauf wurde mit Natronlauge neutralisirt und mit reinem Kochsalz gesättigt.

Es entstand ein Niederschlag, der beim Erwärmen auf etwa 60° coagulirte; er wurde mit gesättigter Salzlösung von ungefähr derselben Temperatur ausgewaschen, bis sich der Ablauf als frei von Schwefelsäure erwies.

Das so gewonnene Product ist wahrscheinlich das Natriumsalz einer Acetylcellulose-schwefelsäure. Da es in reinem Zustande nicht isolirt werden konnte, wurde es abgepresst und zur Ermöglichung einer Orientirungsanalyse zusammen mit dem noch beigemengten Kochsalz getrocknet. Der Estergehalt wurde in indirecter Weise bestimmt, indem das Product mit Schwefelsäure verascht und dessen NaCl-Gehalt aus dem Natriumsulfat berechnet wurde. Die Ergebnisse dieser indirecten Analyse finden sich in den am Schluss zusammengestellten Zahlen unter Serie 3.

Das Product war in kaltem Wasser vollkommen löslich und lieferte mit diesem ein höchst zähflüssiges, opalescirendes Liquidum,

das dem Stärke Kleister glich. Von besonderem Interesse ist der hiermit erbrachte Nachweis, dass man, ohne Zertrümmerung des Cellulosemoleküls, bis zu hohen Esterificationsgraden aufsteigen und zu Präparaten gelangen kann, deren Formel sich sehr annähernd durch $C_6H_6O(SO_4H)(O.COCH_3)_3$ wiedergeben lässt.

Mit weiteren Untersuchungen über diese stark veresterten Substanzen sind wir noch beschäftigt, und wir hoffen, dass uns die Isolirung solcher Derivate gelingen wird, deren Reinheitsgrad die directe Analyse ermöglicht.

Bei dieser Gelegenheit möchten wir daran erinnern, dass unsere Untersuchungen mit dem Studium der Nitrate begannen[1]) und der Beweis erbracht werden konnte, dass bei dem für die Darstellung dieser Nitrate allgemein gebräuchlichen Verfahren des Nitrirens mit einem Gemisch von Salpeter- und Schwefel-Säure auch letztere Säure mit der Cellulose in Reaction tritt und die Bindung von SO_4-Resten veranlasst. Wir machten schon seinerzeit auf die Bedeutung dieser Thatsache für die wichtige technische Frage nach der Stabilität dieser Ester aufmerksam. Unsere diesbezüglichen Beobachtungen sind dann später durch Untersuchungen von Hake und Lewis[2]) durchaus bestätigt und auch erweitert worden.

Wir sind jetzt mit der Gruppe der Acetosulfate genügend vertraut, um die Darstellung solcher gemischter Ester in Angriff nehmen zu können, welche gleichzeitig auch noch Nitrogruppen enthalten. Wir fanden, dass Cellulosenitrate mit 12—13 pCt. Stickstoff von dem Essigsäure-Schwefelsäure-Gemisch angegriffen werden, und zwar unter Bildung von Derivaten, die in verdünntem Alkohol löslich sind. Die Entstehung des neuen Productes, das wahrscheinlich Acetyl-, Schwefelsäure- und Salpetersäure-Reste enthält, ist, trotzdem ein Theil der $.O.NO_2$-Reste verdrängt wird, von einer Gewichtszunahme begleitet. Hierdurch eröffnet sich die Möglichkeit, auch das vierte Sauerstoffatom der Cellulose zu einer synthetischen Reaction heranzuziehen. Es ist klar, dass eine nutzbringende Discussion der Hauptfrage bezüglich der thatsächlichen Constitution des Cellulose-Complexes nicht eher möglich ist, als bis die Function eben dieses Sauerstoffatoms definitiv aufgeklärt ist. Die Bildung eines Tetraacetylderivats der Cellulose ist in einigen neueren Abhandlungen[3]) angezweifelt worden; die ungewöhnlichen Schwierigkeiten, welche die Analyse derartiger

[1]) Diese Berichte 34, 2496 [1901].

[2]) Journ. Soc. chem. Ind. 1905, 374, 914.

[3]) A. G. Green, Zeitschr. für Farben- und Textil-Ind. 3, 99, 309; vergl. auch ebenda S. 199.

Ester mit sich bringt, lassen allerdings zur Zeit noch die Argumente, welche für die angenommene Zusammensetzung der Producte sprechen sollen, als nicht genügend beweiskräftig erscheinen.

Die Lösung des in Rede stehenden Problems ist auch das letzte Ziel dieser Untersuchungen, und so möchten wir uns jede weitere Discussion bis zu dem Zeitpunkt aufsparen, an welchem unsere Studien über die äusserste Grenze der unter den im Vorstehenden beschriebenen Reactionsbedingungen erreichbaren Esterificirung abgeschlossen sind.

Zum Schluss möchten wir diejenigen Analysenresultate zusammenstellen, welche wir mit einigen typischen Acetosulfaten erhalten haben, und zwar mit Präparaten, die den in der voranstehenden Mittheilung beschriebenen drei Reihen von Estern entsprechen.

Das Analysenmaterial enthielt zwar Spuren nicht veresterter Cellulose, die Löslichkeit der Präparate zeigt aber, dass es sich um homogene Substanzen handelt. Wir möchten besonders hervorheben, dass, obgleich mit Absicht jede fractionirte Behandlung, die etwa zur Isolirung verschiedener Bestandtheile führen konnte, unterlassen wurde, doch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass während des Auswaschens ein gewisser Bruchtheil gelöst oder dissociirt wurde.

Analysenmethode: Die hygroskopische Feuchtigkeit wurde durch 2-stündiges Trocknen im Dampfschrank bei 96° ermittelt. Da die Zinksalze bei diesem Verfahren verkohlten, wurde ihre Trockensubstanz auf der gleichen Basis wie die der Magnesiumsalze berechnet. Die Gesammt-Schwefelsäure wurde nach dem Zerstören der Cellulose mit Königswasser durch Fällen mit Baryumchlorid ermittelt. Der Gehalt an Essigsäure wurde durch Neutralisation der Producte mit Natronlauge bei Gegenwart von Phenolphtaleïn und darauf folgendes Verseifen mit einem bekannten Ueberschuss von Aetznatron unter Zuhülfenahme von 60-procentigem Alkohol festgestellt. Der Verseifungsprocess ging zunächst 40 Stdn. in der Kälte vor sich; hiernach wurde das hierbei neutralisirte Alkali, bezogen auf Essigsäure, berechnet, und zwar unter der Annahme, dass nach Neutralisation der abgespaltenen freien Schwefelsäure, die noch in gebundener Form vorhandene Schwefelsäure unter den gegebenen Bedingungen ziemlich vollständig der verseifenden Einwirkung der alkoholischen Natronlauge widerstehen würde. Trotzdem können die für Essigsäure durch Verseifung gefundenen Werthe keinen besonders hohen Anspruch auf Genauigkeit erheben; sie geben aber immerhin einen Anhaltspunkt über den ungefähren Grad der Veresterung, welche bei diesen Verbindungen erreicht war.

I. Untere Reihen.

	Product a) »Ester«	Product b) Zinksalz	Product c) Magnesiumsalz
Normale hygroskopische Feuchtigkeit . .	7.5 pCt.	zersetzt	8.67 pCt.
Gesammt-Schwefelsäure	5.00 »	5.96 pCt.	6.13 »
Procentuale Menge der Gesammt-Schwefelsäure, die auf Phenolphtaleïn als Säure wirkt . .	40.0 »	unbestimmt[1]	0 »
Mineralische Substanz	0.80 » (Fe_2O_3 etc.)	—	—
Zinkoxyd als ZnO	—	1.93 pCt.	—
Magnesia als MgO	—	—	1.02 pCt.
Procentuale Menge der Gesammt-Schwefelsäure, die durch ZnO bezw. MgO abgesättigt ist . .	—	40.4 »	42.3 »
Essigsäure, durch Verseifung bestimmt, als $CH_3.COOH$	52.8 pCt.	49.8 pCt.	52.6 »
Verseifter Rückstand (in diesen Reihen sind die verseiften Rückstände in verdünntem Alhohol unlöslich und können damit bis zum Freisein von löslichen Salzen ausgewaschen werden) .	56.9 »	59.2 »	57.6 »
Darin: Asche (Sulfate)	4.5 »	4.30 »	7.6 »
Darin: gebundene Schwefelsäure . .	5.02 »	3.65 »	9.57 »
Procentuale Menge der ursprünglich vorhandenen Gesammt-Schwefelsäure, die gebunden in dem verseiften Rückstand verbleibt .	57 »	35 »	93 »

II. Mittlere Reihen.

	Product a) »Ester«	Product b) Zinksalz	Product c) Magnesiumsalz
Normale hygroskopische Feuchtigkeit . .	12.6 pCt.	zersetzt	13.2 pCt.
Gesammt-Schwefelsäure	10.08 »	8.46 pCt.	8.58 »
Procentuale Menge der Gesammt-Schwefelsäure, die auf Phenolphtaleïn als Säure wirkt . .	50 »	unbestimmt[1]	0 »
Mineralische Substanz	1.00 » (Fe_2O_3 etc.)	—	—
Zinkoxyd als ZnO	—	3,36 pCt.	—
Magnesia als MgO	—	—	1.66 pCt.
Procentuale Menge der Gesammt-Schwefelsäure, die durch ZnO bezw. MgO abgesättigt ist . .	—	40.5 pCt.	40.6 »
Essigsäure, durch Verseifung bestimmt, als $CH_3.COOH$ . .	45.0 pCt.	51.9 »	54.0 »

[1]) Das trockne Zinksalz enthielt schwankende Quantitäten dissociirter, freier Schwefelsäure; überdies verhielt sich auch das Zinkoxyd gegen Phenolphtaleïn wie eine Säure.

Da die verseiften Rückstände schon in 40—50-proc. Alkohol löslich waren, verbot sich das Auswaschen derselben; demgemäss konnte die gebundene Schwefelsäure in ihnen nicht bestimmt werden. Der Werth für Essigsäure in dem Product a) ist wahrscheinlich zu niedrig, da das Product in Berührung mit dem Alkohol gelatinös wurde, sich zusammenballte und dem Eindringen des Verseifungsmittels widerstand.

III. Obere Reihen.

Es wurden zwei verschiedene Präparate analysirt, welche die folgenden Zahlen geben:

	Präparat I.	Präparat II.
Procentuale Menge des Cellulosederivats, das in dem feuchten Präparat vorhanden war (Trockengewicht — Chlornatrium, letzteres berechnet aus dem Aschengehalt des Sulfats)	20.2 pCt.	23.9 pCt.
Normale hygroskopische Feuchtigkeit, berechnet auf das Cellulose-Derivat	—	17.8 »
Reaction	neutral	neutral
Gebundene Schwefelsäure, berechnet auf das Cellulose Derivat	25.8 pCt.	24.5 pCt.
Essigsäure, durch Verseifung gefunden (berechnet als $CH_3.COOH$ auf das Cellulose-Derivat)	49.2 »	49.8 »

London, 4. October 1905.

---

606. W. Borsche und G. Gahrtz: Ueber die Constitution der aromatischen Purpursäuren. VII. 3.5-Dinitro-salicylsäureäthylester und Cyankalium.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 20. October 1905.)

Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf 3.5-Dinitrosalicylsäureester hat der Eine von uns zusammen mit E. Böcker bereits in der 5. Mittheilung über die Constitution der aromatischen Purpursäuren[1]) eine kurze Notiz veröffentlicht. Wir haben inzwischen die bei dieser Reaction entstehende Purpursäure, die sich vor den bisher bekannt gewordenen verwandten Verbindungen durch ihre Beständigkeit auszeichnet, etwas eingehender untersucht, und dabei einige neue Beobachtungen gemacht, über die wir im Folgenden berichten wollen.

Das Ausgangsmaterial für unsere Versuche verschafften wir uns nach der an früherer Stelle bereits gegebenen Vorschrift. Nur fanden wir es vortheilhaft, statt 10 g immer nur 2—3 g Dinitrosalicylsäure-

[1]) Diese Berichte 37, 1843 [1904].

ester mit Cyankalium zu reduciren. Der rohe Cyan-hydroxylaminonitro-oxy-benzoësäureäthylester kann durch Krystallisation aus Aethylalkohol gereinigt werden und bildet dann rothbraune Blättchen vom Schmp. 186°.

Wenn man den Ester mit frisch destillirtem Anilin verreibt, erhält man eine in rothen Nadeln krystallisirende Anilinverbindung desselben, die aber ziemlich unbeständig und darum zu seiner Charakterisirung nicht besonders geeignet ist. Mit reinem Alkohol erwärmt, zerfällt sie theilweise wieder in die Componenten. Aus einem Gemisch gleicher Mengen Alkohol und Anilin lässt sie sich dagegen unverändert umkrystallisiren. Sie schmilzt bei 132—133°.

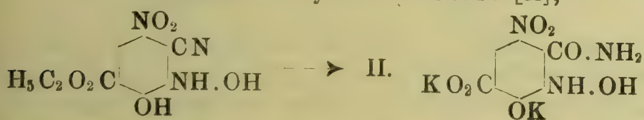
0.1043 g Sbst.: 0.2032 g CO_2, 0.0458 g H_2O.

$C_{16}H_{16}O_6N_4$. Ber. C 53.29, H 4.48.

Gef. » 53.10, » 4.91.

Während die Purpursäuren aus 2.4-Dinitrophenol und 3.5-Dinitrokresol-(2) beim Erwärmen mit Alkalilauge rasch völlig zersetzt werden, lässt sich aus dem Cyan-hydroxylamino-nitro-salicylsäureester, wenn man in geeigneter Weise verfährt, ohne besondere Schwierigkeit ein wohlcharakterisirtes Verseifungsproduct gewinnen. Und zwar wird bei der Verseifung nicht nur Alkohol abgespalten, sondern gleichzeitig auch ein Molekül Wasser an die Cyangruppe angelagert, es entsteht das

neutrale Kaliumsalz der 4-Carbamido-3-hydroxylamino-5-nitro-2-oxy-benzoësäure [II],

I. 

$+ H_2O$,

aus dem durch Phosphorsäure oder wässrige, schweflige Säure[1]) leicht die freie Säure erhalten werden kann.

2 g Cyan-hydroxylamino-nitro-oxy-benzoësäureäthylester-kalium wurden in 15 ccm zehnprocentiger Kalilauge suspendirt und gelinde gekocht, bis völlige Lösung eingetreten war. Dann wurde filtrirt, erkalten gelassen und das ausgeschiedene Salz noch einmal aus wenig Wasser, in welchem es sich sehr leicht mit dunkelrother Farbe löst, um-

[1]) Wir haben gelegentlich einiger, übrigens ohne Erfolg gebliebener Versuche, die Purpurate durch Behandlung mit Schwefligsäure in substituirte Phenylsulfaminsäuren resp. Amidobenzolsulfosäuren überzuführen (cf. über diese Reaction Bamberger, diese Berichte 30, 654, 2274 [1897]), gefunden, dass schweflige Säure eher conservirend wie zersetzend auf die aromatischen Purpursäuren einwirkt, und daher ein sehr geeignetes Mittel ist, sie in freiem Zustande zu gewinnen.

krystallisirt. Es bildet dunkelgrüne, metallglänzende Krystalle, die, nach den Analysenresultaten, ein Molekül Krystallwasser enthalten:

0.1149 g Sbst.: 0.1155 g CO_2, 0.0280 g H_2O. — 0.1165 g Sbst.: 12.6 ccm N (20°, 748 mm). — 0.1496 g Sbst.: 0.0731 g SO_4K_2.

$C_8H_7O_8N_3K_2$. Ber. C 27.13, H 2.01, N 12.09, K 22.27.
Gef. » 27.41, » 2.73, » 12.17, » 21.99.

Die freie Säure,

Carbamido-hydroxylamino-nitro-oxy-benzoësäure,

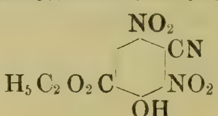
scheidet sich aus ihrer alkoholischen Lösung in blutrothen Nadeln, Schmp. 187—188°, ab. Aether nimmt nur wenig davon auf, Eisessig scheint sie beim Erwärmen zu zersetzen.

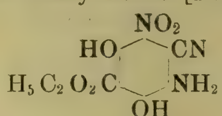
0.1117 g Sbst.: 0.1529 g CO_2, 0.0295 g H_2O. — 0.1080 g Sbst.: 15.4 ccm N (14°, 744 mm).

$C_8H_7O_7N_3$. Ber. C 37.33, H 2.74, N 16.38.
Gef. » 37.33, » 2.96, » 16.41.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure mittlerer Concentration (spec. Gewicht 1.25—1.40) liefert Cyan-hydroxylamino-nitro-oxy-benzoësäureäthylester neben anderen Producten, deren Menge jedoch zu einer näheren Untersuchung nicht ausreichte, Oxalsäure und

4-Cyan-3.5-dinitro-salicylsäureäthylester [III],

III. 

IV. 

Zur Darstellung dieser Verbindung wird das Kaliumsalz der Purpursäure in kleinen Portionen unter gutem Umrühren in die Salpetersäure (5 ccm auf 1 g Purpurat) eingetragen. Zunächst scheidet sich die freie Säure aus, die dann allmählich unter Stickoxydentwickelung oxydirt wird. Wenn die Reaction, deren Verlauf man durch sehr vorsichtiges Erwärmen beschleunigen kann, zu Ende ist, verdünnt man mit Wasser und filtrirt die krystallinisch abgeschiedene Dinitroverbindung ab. Nach dem Auswaschen digerirt man sie bei gelinder Wärme mit ganz verdünnter Sodalösung, die vor allem die Verunreinigungen fortnimmt. Die Hauptmenge soll zunächst ungelöst bleiben; sie wird erst durch Erwärmen mit einer neuen Quantität Natriumcarbonat in Lösung gebracht, filtrirt, durch verdünnte Salpetersäure wieder ausgefällt und zum Schluss wiederholt aus Aethylalkohol umkrystallisirt.

Man kann auch das rohe Oxydationsproduct in trocknem Aether lösen und durch Ammoniakgas in Form seines Ammoniumsalzes wieder ausfällen. Auf diese Weise erhält man es sogleich in sehr reinem Zustande, doch ist das Verfahren wegen der Schwerlöslichkeit des Dinitrokörpers in Aether etwas unbequem.

Aus Aethylalkohol oder Eisessig krystallisirt Cyan-dinitro-salicylsäureäthylester in derben, dunkelrothen Nadeln vom Schmp. 187°.

0.1052 g Sbst.: 0.1640 g CO_2, 0.0314 g H_2O. — 0.1158 g Sbst.: 15 ccm N (23°, 747 mm). — 0.0961 g Sbst.: 13 ccm N (27°, 750 mm).

$C_{10}H_7O_7N_3$. Ber. C 42.58, H 2.51, N 14.98.
Gef. » 42.74, » 3.35, » 14.38, 14.73.

Analyse des Cyan-dinitro-salicylsäureäthylester-ammoniums:

0.1266 g Sbst.: 0.1881 g CO_2, 0.0467 g H_2O. — 0.1028 g Sbst.: 18.6 ccm N (23°, 749 mm).

$C_{10}H_{10}O_7N_4$. Ber. C 40.24, H 3.38, N 19.70.
Gef. » 40.52, » 4.13, » 20.08.

Die Anilinverbindung des Esters krystallisirt in feinen, ziegelrothen Nädelchen aus, wenn man die Componenten in alkoholischer Lösung zusammenbringt. Sie schmilzt bei 162°.

Von besonderem Interesse scheint uns schliesslich das Verhalten des Cyan-hydroxylamino-nitro-salicylsäureesters gegen concentrirte Schwefelsäure zu sein: er wird leicht von ihr gelöst, aber dabei in eine isomere Verbindung umgewandelt. Wir tragen vorläufig kein Bedenken, diese Umlagerung mit dem Uebergang des β-Phenylhydroxylamins in *p*-Amidophenol in Parallele zu setzen und das Product derselben als

4-Cyan-3-amido-5-nitro-2.6-dioxy-benzoësäureäthylester [Formel IV, S. 3540]

anzusprechen. Damit ist zum ersten Mal der directe Nachweis der Hydroxylamingruppe in den aromatischen Purpursäuren gelungen.

Die neue Verbindung, $C_{10}H_9O_6N_3$, wird gewonnen, indem man 1 g Dinitro-salicylsäureester-purpurat unter gutem Umrühren in kleinen Portionen in 10 ccm concentrirte, auf 0° abgekühlte Schwefelsäure einträgt, und, wenn alles gelöst ist, in 100 ccm Eiswasser giesst. Das Umlagerungsproduct scheidet sich dann in rothen Flocken ab, die abgesogen und mit Wasser ausgewaschen werden. Es löst sich ziemlich reichlich in heissem Alkohol, die Lösung scheidet beim Erkalten zunächst ein Gemisch feiner, gelber und derberer, röthlicher Nädelchen ab, das aber bei wiederholtem Umkrystallisiren in vollkommen einheitliche, braunrothe Nadeln, Schmp. 199—200°, übergeht. Aus Essigsäure, die mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt ist, erhält man breite, gelbe Nadeln, die beim Liegen an der Luft rasch zu einem rothbraunen Pulver verwittern.

0.1050 g Sbst.: 0.1732 g CO_2, 0.0375 g H_2O. — 0.0984 g Sbst.: 14.1 ccm N (20°, 739 mm). — 0.1006 g Sbst.: 13.8 ccm N (14°, 748 mm).

$C_{10}H_9O_6N_3$. Ber. C 44.91, H 3.40, N 15.76.
Gef. » 44.98, » 4.00, » 15.90, 15.88.

Aus einer Lösung der Säure in kaltem Alkohol fällt Ammoniakgas feine, rothe Nädelchen einer Ammoniumverbindung, deren Stickstoffgehalt der Formel $C_{10}H_9O_6N_3.NH_3$ entspricht:

0.1027 g Sbst.: 17.3 ccm N (14°, 740 mm).

$C_{10}H_{12}O_6N_4$. Ber. N 19.75. Gef. N 19.71.

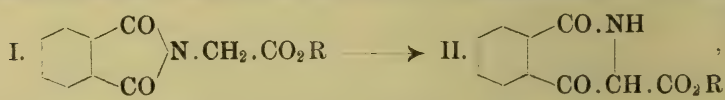
Durch verdünnte Schwefelsäure wird der Cyan-hydroxylamino-nitro-salicylsäureäthylester auch bei längerem Erwärmen nicht merklich verändert.

607. Waldemar Findeklee: Isochinolinderivate aus 1.3.4-Methyl-phtalsäure.

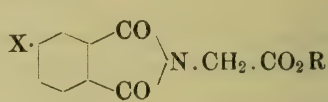
[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 14. October 1905.)

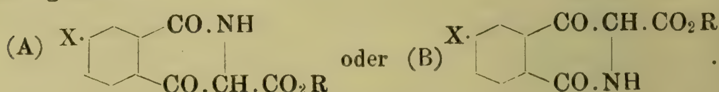
Während die von S. Gabriel und J. Colman[1]) aufgefundene Umlagerung des Phtalylglycinesters I in Oxyisocarbostyrilcarbonester II,



eindeutig verläuft, sind Isomerien möglich, sobald ein am Benzolkern substituirter Phtalylglycinester zur Verwendung kommt, wie aus folgendem Schema ersichtlich:



kann geben

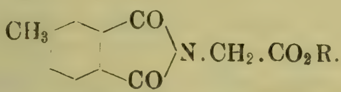


Versuche, zwischen beiden Möglichkeiten zu entscheiden, hat bereits H. Kusel[2]) an dem β-Aethyloxyphtalylglycin ausgeführt, die indess nicht zum gewünschten Ziele führten.

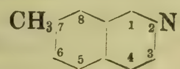
Auf Veranlassung des Hrn. Prof. S. Gabriel habe ich deshalb einen Phtalylglycinester in gleicher Weise bearbeitet, welcher als

[1]) Diese Berichte 33, 980 [1900]. [2]) Ebend. 37, 1971 [1904].

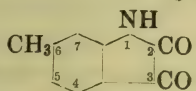
Substituens X eine Methylgruppe enthielt, d. h. den *m*-Methylphtalylglycinester



Letzterer lagert sich in der erwähnten Weise zu einem Methyloxyisocarbostyrilcarbonester um, und ich konnte auf zwei verschiedenen Wegen zeigen, dass die Formel A, nicht B zutrifft: das Umlagerungsproduct liess sich nämlich

1. in 7-Methylisochinolin, 

, und

2. in 6-Methylisatin, 

, verwandeln.

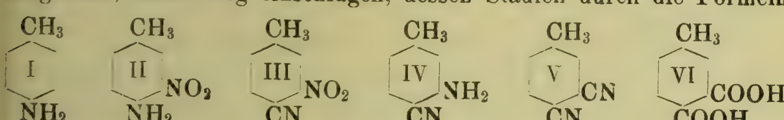
Träfe die Formel B zu, so hätten 6-Methylisochinolin bezw. 5-Methylisatin resultiren müssen.

Die Einzelheiten meiner Versuche sind in Folgendem beschrieben:

Darstellung der 1.3.4-Methyl-phtalsäure.

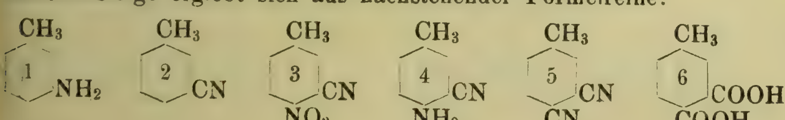
Wegen der grossen Schwierigkeiten, mit denen die Gewinnung der 1.3.4 Methylphtalsäure verknüpft ist, will ich zunächst auf die Darstellungsmethode mit einigen Worten eingehen.

Während v. Niementowski[1]) und Blank[2]), von *p*-Toluidin ausgehend, einen Weg einschlugen, dessen Stadien durch die Formeln



angedeutet werden, benutzte ich *m*-Toluidin, das mir von Hrn. Prof. Gabriel[3]) freundlichst zur Verfügung gestellt wurde.

Der Grund, die alte Vorschrift zu verlassen, lag darin, dass die Ausbeuten an V aus VI sehr gering sind. Die von mir innegehaltene Reactionsfolge ergiebt sich aus nachstehender Formelreihe:



---

[1]) Diese Berichte **21**, 1535 [1888]. [2]) Diese Berichte **29**, 2377 [1896].

[3]) Dem Director der Werke Griesheim, Hrn. Prof. Dr. B. Lepsius, bin ich für die Ueberlassung des Präparates zu bestem Danke verpflichtet.

Gabriel.

Die Ausbeuten auf diesem Wege sind aber im ganzen nicht grösser, als bei der ersten Methode. Zwar ist der Uebergang von 4 zu 5 besser, als von IV zu V, dagegen ist die Ausbeute beim Nitriren des *m*-Tolunitrils [2 zu 3] ungünstiger, als die an *m*-Nitro-*p*-Toluidin (II) aus *p*-Toluidin (I).

Nachstehend die Einzelheiten des Verfahrens:

m-Tolunitril[1]) wurde nach dem Sandmeyer'schen Verfahren aus *m*-Toluidin in einer Ausbeute von 50—55 pCt. der Theorie gewonnen.

p-Nitro-m-tolunitril, (CH_3:CN:NO_2 = 1 : 3 : 4). In einem von Eiskochsalzmischung umgebenen Becherglase kühlt man 60 g concentrirte Schwefelsäure stark ab, vermischt sie nach und nach mit 10 g *m*-Tolunitril und fügt unter Turbiniren eine gekühlte Auflösung von 10 g Kaliumnitrat in 60 g Schwefelsäure so allmählich hinzu, dass die Temperatur nicht über + 5° steigt. Dann bleibt die Masse noch eine halbe Stunde im Eis stehen und wird schliesslich auf ca. 500 g Eisbrei gegossen. Nach einiger Zeit sammelt sich auf der stark gefärbten Säure eine feste, mikrokrystallinische, gelbe Masse. Sie wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Aus der eineinhalbfachen Menge Weingeist unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, giebt sie lange, farblose Nadeln (ca. 6—7 g, das sind 44—50 pCt. der Theorie).

Der Nitrokörper darf in seiner schwefelsauren Mutterlauge nicht ohne Kühlung längere Zeit stehen bleiben, sonst zersetzt er sich. Mit Wasserdampf ist er schwer destillirbar. Er schmilzt bei 93—94° und besitzt, wie die weiteren Umsetzungen zeigen, die Constitution CH_3^1:CN^3:NO_2^4.

Die älteren Angaben über den Schmelzpunkt dieses *p*-Nitro-*m*-tolunitrils, das nach Reissert und Scherk[2]) bei einer ganz eigenartigen Reaction, nämlich der Einwirkung von salpetriger Säure auf 4-Nitro-1-Methylphenylbrenztraubensäure, entstehen soll, sind unzutreffend. Die Notiz genannter Autoren, der Körper schmelze bei 78° theilweise und verflüssige sich erst bei 120°, lässt erkennen, dass sie kein einheitliches Product in Händen hatten.

0.1540 g Sbst.: 0.3334 g CO_2, 0.0540 g H_2O.

$C_8H_6N_2O_2$. Ber. C 59.26, H 3.71.

Gef. » 59.22, » 3.89.

Zur Ueberführung in *p-Amino-m-tolunitril*, $C_6H_3(CH_3)^1(CN)^3(NH_2)^4$, wurden in einem Erlenmeyer-Kolben ca. 30 g Zinn mit 45 ccm 25-

[1]) v. Buchka und Schachtebeck, diese Berichte 22, 841 [1889]. Vergl. hierzu A. Mellinghoff, Diss., Berlin 1889; F. Ehrlich, Diss., Berlin 1900; F. Reinglass, Diss., Berlin 1891.

[2]) Diese Berichte 31, 390 [1898].

procentiger Salzsäure übergossen und nach und nach 10 g Nitronitril in Mengen von etwa 0.5 g eingetragen. Jeder neue Zusatz darf erst erfolgen, wenn Krystallnadeln des Nitrokörpers nicht mehr wahrzunehmen sind, und die Wärme soll nicht über 30° steigen. Ist alles Nitril eingetragen, so wird nach dem Zusatz von etwa der gleichen Menge Wasser die Flüssigkeit vom Zinn abfiltrirt und mit ca. 240 ccm 15-procentiger Kalilauge versetzt, wodurch eine starke Trübung entsteht. Man äthert aus und destillirt den Aether ab. Beim Erkalten erstarrt das *p*-Amino-*m*-tolunitril zu einem gelbgrünlichen, krystallinischen Kuchen und wird aus 50-procentigem Weingeist farblos erhalten. Es ist identisch mit der von F. Ehrlich[1]) aus $C_6H_3(CH_2Cl)(CN)(NO_2)$ dargestellten Base und schmilzt bei 63°[2]). Die Ausbeute beträgt ca. 7 g, gleich 86 pCt. der Theorie.

1.3.4-Methyl-phtalsäurenitril, ($CH_3:CN:CN = 1:3:4$). 10 g *p*-Amino-*m*-tolunitril löst man in 35 g lauwarmer 25-procentiger Salzsäure und 25 ccm Wasser und versetzt allmählich mit einer Auflösung von 5.5 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser. Die so erhaltene Lösung der Diazoverbindung lässt man unter Turbiniren in eine 40° warme Kupfercyanürlösung (aus 25 g Kupfersulfat, 27.5 g Kaliumcyanid und 150 ccm Wasser) einfliessen.

Bleibt das Gemisch alsdann sich selbst überlassen, so setzt sich ein gelbbrauner Schlamm theils am Boden des Gefässes, theils an der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Letztere wird abgehebert, der Schlamm mit Wasser ausgeschüttelt und dann ausgeäthert.

Das in den Aether gegangene Dinitril schmilzt, wie auch Glock[3]) angiebt, bei 117°. v. Niementowski[4]) fand den Schmelzpunkt zu 120°. Die Ausbeute beträgt 6—7 g, d. h. 56—65 pCt. der Theorie.

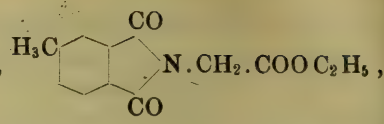
Die Verluste an Material entstehen hauptsächlich dadurch, dass ein Theil des Aminotolunitrils beim Diazotiren in einen gelben Schlamm übergeht, der sich beim Umrühren zusammenballt und aus der Lösung herausgenommen werden muss, da er an der Reaction nicht weiter theilnimmt.

Die Verseifung des Dinitrils zur *1.3.4-Methyl-phtalsäure* vollzieht sich am bequemsten, wenn man je 10 g mit 50 ccm rauchender Salzsäure (d = 1.19) im Rohr 6 Stunden lang auf 100° erhitzt, den beim Erkalten entstehenden Brei mit heissem Wasser aufnimmt, die Lösung filtrirt, eindampft, den völlig trocknen Rückstand ausäthert und das Extract destillirt, wobei Methylphtalsäureanhydrid vom Schmp. 92° und Sdp. 295° übergeht.

---

[1]) Diese Berichte 34, 3366 [1901]. [2]) Ehrlich giebt 60—61° an.

[3]) Diese Berichte 21, 2663 [1888]. [4]) Monatsh. für Chem. 12, 624.

Methyl-phtalimidoglycinester, 

konnte ich entweder aus Methylphtalimidkalium oder aus Methylphtalsäureanhydrid erhalten.

Um *Methyl-phtalimidkalium* zu bereiten, löst man 0.5 g Methylphtalimid in 20 ccm absolutem Alkohol und setzt 15-procentiges, alkoholisches Kali hinzu, bis die entstehende Fällung nicht mehr zunimmt. Das krystallinische Kaliumsalz wird abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet. Es ist in Wasser spielend leicht löslich.

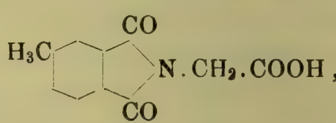
Zur Ueberführung in die Glycinverbindung erhitzt man es mit Chloressigester eine halbe Stunde im Xylolbade. Die beim Abkühlen erstarrte Masse liefert, aus heissem Wasser umkrystallisirt, Methylphtalylglycinester vom Schmp. 97°.

0.2907 g Sbst.: 0.6722 g CO_2, 0.1452 g H_2O.

$C_{13}H_{13}O_4N$. Ber. C 63.16, H 5.67.

Gef. » 63.06, » 5.54.

Zweckmässiger bereitet man sich denselben Ester aus dem

Methyl-phtalylglycin, 

zu dessen Gewinnung je 0.8 g Methylphtalsäureanhydrid mit 0.4 g Glykocoll im Xylolbad bis zum Aufhören der Wasserabgabe erhitzt werden. Zur Analyse wurde das Product aus heissem Wasser umkrystallisirt, worin es ziemlich leicht löslich ist, und aus dem es in farblosen Nadeln vom Schmp. 193—194° anschiesst.

0.2560 g Sbst.: 0.5598 g CO_2, 0.0984 g H_2O.

$C_{11}H_9O_4N$. Ber. C 60.02, H 4.10.

Gef. » 59.64, » 4.27.

Eine Lösung der Säure in der berechneten Menge Ammoniak giebt mit Kupfersulfat sehr kleine, verfilzte Nadeln und mit Silbernitrat eine weisse Fällung $C_{11}H_8O_4NAg$.

0.2167 g Sbst.: 0.0717 g Ag.

$C_{11}H_8O_4NAg$. Ber. Ag 33.13. Gef. Ag 33.09.

In der üblichen Weise mit Alkohol und Salzsäure behandelt, gab das Glycin einen mit dem weiter oben beschriebenen identischen Ester vom Schmp. 97°.

Umlagerung des Esters.

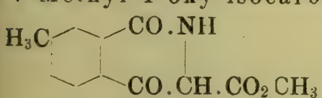
3.6 g Methylphtalylglycinester werden in 12 ccm Holzgeist in einer verschlossenen Kupferblase mit einer Auflösung von 0.8 g Natrium in 24 ccm Holzgeist 2 Stunden auf 100° erhitzt. Der Inhalt besteht nach dem Erkalten aus einer gelbgrünen, weichen Masse, die mit gelben Körnern durchsetzt ist. Löst man ihn in 20 ccm Wasser und versetzt mit 10 ccm ca. 10-procentiger Salzsäure, so entsteht ein dichter, grauweisser Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Thon getrocknet wird. Die Substanz krystallisirt aus ca. 35 Theilen Weingeist in fast farblosen Nadeln, die bei 210° zu einer dunklen Flüssigkeit zusammenschmelzen. Die verdünnte, alkoholische Lösung zeigt violettblaue Fluorescenz. Die Ausbeute beträgt ca. 65 pCt. der Theorie.

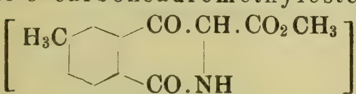
0.3000 g Sbst.: 0.6724 g CO_2, 0.1274 g H_2O. — 0.1950 g Sbst.: 11 ccm N (23°, 756.5 mm).

$C_{12}H_{11}O_4N$. Ber. C 61.8, H 4.72, N 6.0.
Gef. » 61.1, » 4.72, » 6.3.

Ausser der Umlagerung hat sich also ein Austausch der Aethyl- gegen die Methyl-Gruppe vollzogen, d. h. es liegt vor:

7-Methyl-4-oxy-isocarbostyril-3-carbonsäuremethylester,

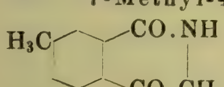


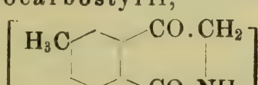

[1])

In einem Kölbchen mit einer Mischung von 5 ccm concentrirter Schwefelsäure und 5 ccm Wasser über kleiner Flamme am Rückflusskühler erhitzt, geht der Ester (1 g) nach und nach völlig in Lösung, während eine deutliche Kohlensäureentwickelung zu beobachten ist.

Giesst man nach dem Aufhören der Gasentwickelung — nach ca. 1 Stunde — die Flüssigkeit in 40 ccm Wasser, so entsteht eine weisse Fällung, die bald eine röthliche Färbung annimmt. Der Niederschlag wird abgesaugt und auf Thon getrocknet. Die Substanz ist sehr schwer löslich in heissem Wasser oder Aceton, etwas leichter in Weingeist. Die aus diesen Lösungen erhaltenen Krystalle sind fast immer röthlich gefärbt. Der Körper ist

7-Methyl-4-oxy-isocarbostyril,





0.0919 g Sbst.: 0.2238 g CO_2, 0.0438 g H_2O.

$C_{10}H_9O_2N$. Ber. C 67.01, H 5.14.
Gef. » 66.42, » 5.29.

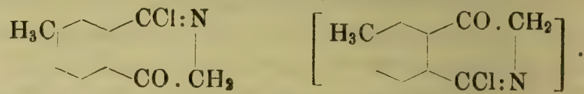
---

[1]) Diese und die folgenden in [ ] gesetzten, a priori ebenfalls möglichen Formeln fallen durch die spätere Untersuchung fort.

Methyl-oxy-isocarbostyril und Phosphoroxychlorid.

Man erhitzt 3 g Methyloxyisocarbostyril mit 15 ccm Phosphoroxychlorid 5 Stunden lang im Rohr auf 160—170°. Die Lösung wird in Wasser gegossen, filtrirt und mit Ammoniak versetzt, wodurch man einen Krystallbrei erhält, der nach dem Absaugen und Trocknen aus Eisessig umkrystallisirt wird. Die Analyse des Körpers stimmt auf

Methyl-chlor-oxy-isochinolin,

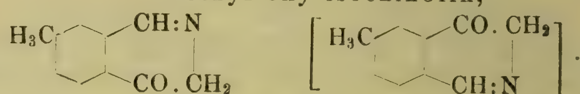


0.0348 g Sbst.: 0.0702 g AgCl.

$C_{10}H_8ONCl$. Ber. Cl 18.35. Gef. Cl 18.30.

Erhitzt man 1 g Methyloxyisocarbostyril mit 5 ccm Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und 0.27 g rothem Phosphor 1½ Stunde lang im Rohr auf 180°, so entsteht eine klare Lösung, die beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt. Der Rohrinhalt wird in ca. 50 ccm warmem Wasser gelöst und die Flüssigkeit filtrirt. Beim Abkühlen scheiden sich feine, verfilzte Krystallnadeln vom Schmp. 162° aus. Die Analyse und die Ueberführbarkeit des Körpers in Methylisochinolin kennzeichnen ihn als

7.4-Methyl-oxy-isochinolin,



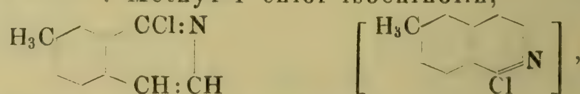
0.1056 g Sbst.: 0.2924 g CO_2, 0.0602 g H_2O.

$C_{10}H_9ON$. Ber. C 75.47, H 5.66.

Gef. » 75.52, » 6.33.

Zur Umwandelung in das zugehörige Methylisochinolin wurde das Methyloxyisochinolin zunächst in die Chlorverbindung übergeführt. Zu dem Zwecke kocht man 1.6 g Methyloxyisochinolin mit 6 ccm Phosphoroxychlorid eine halbe Stunde lang im Kölbchen mit aufgeschliffenem Kühlrohr, wobei eine klare Lösung entsteht. Diese wird auf Eisbrei gegossen, mit festem Natriumcarbonat übersättigt und das dadurch abgeschiedene Oel mit Wasserdampf abgeblasen. Das

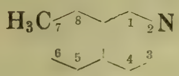
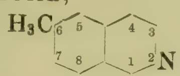
7-Methyl-1-chlor-isochinolin,



ist eine ölige Flüssigkeit von blassgelber Farbe. Von einer Analyse desselben wurde Abstand genommen. Es bildet ein Pikrat vom Schmp. 141°.

Zur Reduction erhitzt man 1.3 g Methylchlorisochinolin mit 0.3 g rothen Phosphor und 6 ccm Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.7) 3 Stunden lang im Rohr auf 180°, wobei eine klare Lösung entsteht; diese übersättigt man mit Kalilauge und treibt das ausgeschiedene Oel mit Wasserdampf ab. Das alkalisch gemachte Destillat wird ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein klares Oel, das beim Abkühlen zu einer festen, weissen Masse vom Schmp. 66° erstarrt, die den charakteristischen Isochinolingeruch zeigt. Der Körper ist

7-Methyl-isochinolin,

I.  [II. ].

Sein Schmelzpunkt liegt bei 66°.

0.1268 g Sbst.: 11.2 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{10}H_9N$. Ber. N 9.79. Gef. N 10.22.

Die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure giebt mit pikrinsaurem Kalium ein Pikrat vom Schmp. 197°, mit Kaliumdichromat ein sehr schön krystallisirendes Chromat vom Schmp. 126°, mit Platinchlorwasserstoff ein Platinat $(C_{10}H_9N)_2H_2PtCl_6$, das unter Zersetzung bei 225° schmilzt.

0.1830 g Sbst.: 0.0514 g Pt.

$(C_{10}H_9N)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 28.02. Gef. Pt 28.08.

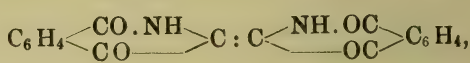
Das a priori ebenfalls mögliche 6-Methylisochinolin (II) (s. Einleitung) ist von Pomeranz[1]) bereits dargestellt worden und zeigt ein von dem vorliegenden abweichendes Verhalten: der Schmelzpunkt von II liegt nämlich bei 83° (gegen 66°) und der des Pikrates bei 212° (gegen 197°). Es bleibt demnach für die auf dem neuen Wege gewonnene Base nur noch die Formel des 7-Methylisochinolins übrig. Daraus folgt weiter, dass für die im Vorangehenden aufgeführten Verbindungen die a priori ebenfalls möglichen, in Klammern [] gesetzten, zweiten Formeln fortfallen und die an erster Stelle aufgezeichneten zutreffen. Zu demselben Ergebniss führt eine weiter unten mitgetheilte Umsetzung.

Oxydation des 7-Methyl-4-oxy-isocarbostyrils.

Die röthliche Färbung, die der Körper, namentlich in feuchtem Zustande sehr bald annimmt, wird durch spontane Oxydation hervorgerufen. Lässt man nämlich die bei der Gewinnung des Materials abfallenden Mutterlaugen an der Luft stehen, so scheiden sich nach einiger Zeit feurig roth gefärbte Flocken aus. Das nämliche Product

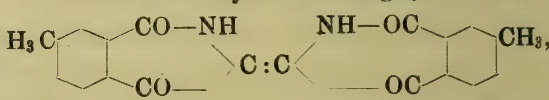
[1]) Monatsh. für Chem. 18, 3.

bildet sich schneller, wenn man das Methyloxyisocarbostyril in verdünnter Kalilauge löst; die tiefgelbe Flüssigkeit überzieht sich an der Luft mit braunrothen, grün-goldig glänzenden Häuten, die sich beim Rühren stark vermehren und nach und nach eine blutrothe Färbung annehmen. Dasselbe Material kann bequemer und in besser filtrirbarer Form erhalten werden, wenn man die Oxydation in saurer Lösung wie folgt ausführt: 1 g Methyloxyisocarbostyril wird in 40 ccm 20-procentiger heisser Salzsäure gelöst und mit 0.6 g Kaliumdichromat in 25 ccm Wasser versetzt: dabei färbt sich die Flüssigkeit zuerst dunkelroth, dann fallen gelbe Flocken aus, und schliesslich wird die ganze Masse tiefroth. Den Niederschlag saugt man ab und wäscht ihn mit heisser, verdünnter Salzsäure und heissem Wasser. Aus Nitrobenzol umkrystallisirt, bildet die Substanz ein aus rothbraunen, kleinen Nadeln bestehendes Pulver, das beim Reiben einen metallischen, grünnen Glanz annimmt. Die vollständige Analogie des neuen Körpers mit dem von S. Gabriel aus Oxyisocarbostyril hergestellten Carbindigo,



legte die Annahme nahe, dass zwei Moleküle Methyloxyisocarbostyril zu einem

Dimethyl-carbindigo,



zusammengetreten wären; sie wurde durch die Analyse bestätigt:

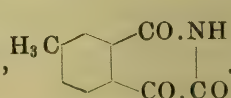
0.1181 g Sbst.: 0.2990 g CO_2, 0.0466 g H_2O.

$C_{20}H_{14}O_4N_2$. Ber. C 69.36, H 4.05.

Gef. » 69.05, » 4.38.

Aehnlich wie beim Oxyisocarbostyril die weitere Oxydation zu Phtalonimid[1]) führt, kann man das vorliegende 7-Methyl-4-oxyisocarbostyril oxydiren zu

7-Methyl-phtalonimid,



Zu dem Ende trägt man 2 g Methyloxyisocarbostyril nach und nach in 20 ccm rauchende Salpetersäure unter Umrühren ein. Die

[1]) S. Gabriel und J. Colman, diese Berichte 35, 2422 [1902].

gelbe Lösung wird mit ca. 30 g Eisstückchen versetzt und dann in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis eine Probe auf Zusatz von kaltem Wasser eine reichliche Fällung farbloser Krystalle ergiebt. Nun fällt man das Ganze mit Wasser aus und saugt den Niederschlag ab. Aus 50-procentigem Weingeist umkrystallisirt, liefert er sternförmig angeordnete, federartige Nadeln vom Schmp. 213°.

0.1206 g Sbst.: 0.2816 g CO_2, 0.0434 g H_2O.

$C_{10}H_7O_3N$. Ber. C 63.49, H 3.71.
Gef. » 63.68, » 3.99.

Das Methylphtalonimid geht beim Lösen in Alkali durch Aufnahme von Wasser in eine Aminsäure über und zwar in die

Methyl-phtalonaminsäure, $H_3C.C_6H_3<\begin{matrix}CO.NH_2\\CO.CO_2H\end{matrix}$,

was sich aus folgender Beobachtung schliessen lässt: 0.34 g Methylphtalonimid werden in 4 ccm *n*-Natronlauge gelöst[1]) und mit einer Lösung von 0.1274 g Natriumhypochlorit in 10 ccm Wasser versetzt. Es entsteht eine klare, gelbliche Flüssigkeit, die beim Eindampfen auf dem Wasserbade einen gelblichen Rückstand hinterlässt. Er giebt mit wenig heissem Wasser eine Lösung, die sich mit Salzsäure roth färbt und beim Erkalten rothe, strahlenförmig angeordnete Nadeln, Schmp. 169°, auskrystallisiren lässt. Die Substanz wurde durch die Indopheninreaction und durch Analyse als ein

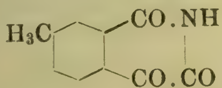
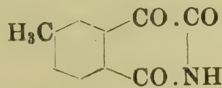
Methyl-isatin, $H_3C.C_6H_3<\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}>CO$,

erkannt.

0.1562 g Sbst.: 12 ccm N (19°, 763 mm).

$C_9H_7O_2N$. Ber. N 8.69. Gef. N 8.86.

Sieht man von dem oben geführten Constitutionsnachweis für das 7-Methyl-4-oxy-isocarbostyril zunächst ab, aus dem für das Methylphtalonimid die Constitution I

(I)  (II) 

folgt, so käme für dasselbe noch die Formel (II) in Betracht. Die Constitution des erhaltenen Methylisatins ergiebt sich alsdann, je nach-

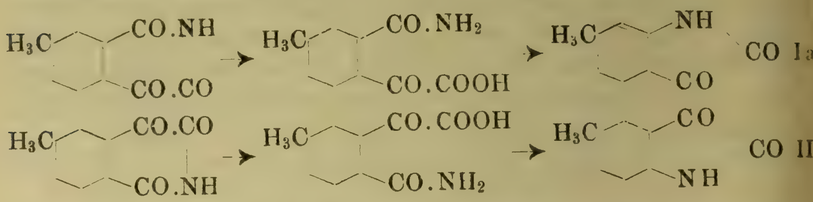
---

[1]) Aus dieser Lösung kann man durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure und bei genügender Concentration Nadeln vom Schmp. 173° (unter Schäumen) erhalten, die anscheinend die freie Aminsäure darstellen.

dem man die Formel (I) oder (II) für das Methylphtalonimid wählt, aus folgender Uebersicht:

I.

II.



Der Beweis, dass die Formel Ia für das vorliegende (6)-Methylisatin (und somit I für das Methylphtalonimid) zu wählen ist, liegt nun darin, dass das (5)-Methylisatin (IIa) bereits bekannt und von dem meinigen durchaus verschieden ist. Der Schmelzpunkt des von mir erhaltenen Methylisatins (Ia) liegt nämlich bei 169°, der des *p*-Methylisatins (IIa) von P. Meyer[1]), wie ich bestätigt fand, bei 184°[2]). Eine Mischprobe beider Substanzen schmolz bei 140—143°. Auch im Aussehen unterscheiden sich die beiden Körper nicht unwesentlich: das 5-Methylisatin ist tiefroth, das 6-Methylisatin ist orangegelb. Die Entstehung des Letzteren ist somit eine weitere Stütze für die Richtigkeit der oben gewählten Constitutionsformeln.

Zur Gewinnung der

Methyl-phtalonsäure, $C_6H_3(CH_3)^{(1)}(CO_2H)^{(3)}(CO.CO_2H)^{(4)}$,

erhitzt man 1.5 g Methylphtalominid mit 15 ccm concentrirter Salzsäure eine Stunde lang auf 110—120°. Die erhaltene klare Lösung wird völlig eingedampft und der Rückstand mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten desselben hinterbleibt ein dicker Syrup, der ganz allmählich erhärtet, ohne zu krystallisiren. Mit wenig kaltem Wasser befeuchtet, liefert er jedoch sofort kleine, farblose Krystalle, die, auf Thon getrocknet und aus sehr wenig Wasser umkrystallisirt, bei ca. 103° schmelzen. Zur Analyse war die Menge zu gering; sie wurde deshalb in das Silbersalz, $C_{10}H_6O_5Ag_2$, verwandelt, indem man 0.1 g in wässrigem Ammoniak löste, den Ueberschuss abdunstete und die Lösung mit Silbernitrat versetzte; es entstand eine weisse Fällung:

0.1711 g Sbst.: 0.0871 g Ag.

$C_{10}H_6O_5Ag_2$. Ber. Ag 50.93. Gef. Ag 50.92.

Zur Gewinnung des zugehörigen Hydrazons, $C_{10}H_{14}O_4N_2$, oder Hydrazonanhydrids, $C_{16}H_{12}O_3N_2$ (?), brachte ich Lösungen von 0.1 g Methylphtalonsäure und von 0.1 g Phenylhydrazinchlorhydrat zusammen. Aus dem Gemisch schieden sich beim Erwärmen auf dem

[1]) Diese Berichte 16, 2265 [1883].

[2]) Panaotovic, Journ. für prakt. Chem. [2] 33, 58.

Wasserbade nach einiger Zeit hellgelbe, büschelförmig zusammengestellte Nadeln ab, die mit verdünntem Weingeist gewaschen wurden. Sie schmolzen unter Schäumen bei 213°.

0.1659 g Sbst.: 14 ccm N (22°, 768 mm).

$C_{16}H_{14}O_4N_2$. Ber. N 9.39. Gef. N 9.66.

$C_{16}H_{12}O_3N_2$. » » 10.00.

608. Waldemar Findeklee: Ueber Nitro-*m*-toluylsäuren.

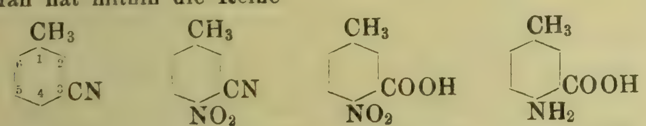
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 14. October 1905.)

Durch Nitriren des *m*-Cyantoluols wird, wie in der vorangehenden Arbeit ausgeführt worden ist, als Hauptproduct das bei 93° schmelzende Nitro-cyan-toluol von der Constitution $CH_3:CN:NO_2 = 1:3:4$ erhalten.

Die angegebene Constitution ist zweifellos, da das Product die 1.3.4-Methylphtalsäure liefert.

Die aus dem Nitronitril durch Verseifen mit 10 Theilen rauchender Salzsäure bei 150° (2 Stunden) erhaltene Säure schmilzt bei 134°, enthält also $CH_3:CO_2H:NO_2 = 1:3:4$, und diese giebt mit Zinn und Salzsäure eine Aminosäure $\overset{(1)}{CH_3}:\overset{(3)}{CO_2H}:\overset{(4)}{NH_2}$ vom Schmp. 175°. Man hat mithin die Reihe



Sdp. 212° Schmp. 93° Schmp. 134° Schmp. 175°.

Hiermit steht eine der Angaben im Beilstein, II, 1337—38 im Widerspruch, der zu Folge die 4-Nitrotoluylsäure bei 219° und die zugehörige 4-Aminotoluylsäure bei 172° schmelzen. Die fragliche Nitrosäure vom Schmp. 219° soll beim Nitriren von *m*-Toluylsäure (neben 2-Nitrotoluylsäure vom Schmp. 182°) entstehen. Vergleicht man nun diese Schmelzpunkte mit den in der Originalarbeit von Jacobsen[1]) aufgeführten, so zeigt sich, dass er gerade umgekehrt den Schmp. 182° für die 4-Nitro- und den Schmp. 219° als den der 2-Nitro-Toluylsäure angiebt. Diese Umkehrung ist durch eine Arbeit von Panaotowicz[2]) veranlasst, auf welche ich weiter unten zurückkommen werde.

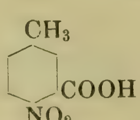
Um zunächst die Angaben Jacobsen's nachzuprüfen, stellte ich eine grössere Menge *m*-Toluylsäure dar, indem ich das *m*-Tolunitril

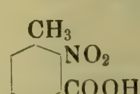
[1]) Diese Berichte 14, 2353 [1881]. [2]) Journ. für prakt. Chem. [2] 33, 62.

mit der zehnfachen Menge Salzsäure (d = 1.19) im Schüttelbade 6 Stunden auf 100° erhitzte, und nitrirte das völlig reine Material.

Zu dem Ende wurden je 3 g *m*-Toluylsäure portionsweise in 30 ccm kalt gehaltener, rauchender Salpetersäure eingetragen. Nach kurzer Zeit schieden sich reichlich Krystalle (I) aus, die sich nach dem Absaugen der Salpetersäure als die bei 219° schmelzende Säure erwiesen und ihren Schmelzpunkt beim Umkrystallisiren nicht mehr änderten (1.2 g). Die salpetersaure Mutterlauge wurde nun mit Eisstücken versetzt, wodurch eine zweite Fällung farbloser Krystalle entstand. Nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser zeigte dieses Material keinen einheitlichen Schmelzpunkt, sondern begann bei ca. 120° zu sintern und war erst bei ca. 200° völlig klar. Es wurde deshalb in viel heissem Wasser gelöst, woraus sich beim Erkalten eine schneeweisse Krystallisation (II) ergab (0.9 g), die jedoch unter dem Mikroskop nicht einheitlich erschien und auch unscharf schmolz. Die Mutterlauge von (II) wurde eingedampft; dabei trübte sich die Flüssigkeit, und es schied sich schliesslich ein Oel ab, das beim Erkalten erstarrte (III). Diese Substanz erwies sich nach dem Umkrystallisiren identisch mit der von mir oben beschriebenen 4-Nitrotoluylsäure vom Schmp. 134° aus Nitronitril vom Schmp. 93°; denn auch eine Mischprobe zeigte den gleichen Schmelzpunkt: Es tritt also beim Nitriren der *m*-Toluylsäure u. a. die 4-Nitro-toluylsäure vom Schmp. 134° auf. Da der von Jacobsen angegebene Weg der Trennung der Nitro-*m*-toluylsäuren vermittelst der Baryumsalze mich bei der Bearbeitung der Mittelfraction (II) zu keinem sicheren Ergebniss führte, so versuchte ich eine Trennung des Gemisches durch Umkrystallisiren aus rauchender Salpetersäure. In der That ist es gelungen, weitere Mengen der Säure (I) als ersten Anschuss zu erhalten. Der in der Salpetersäure gelöst bleibende Antheil kann wieder durch Wasserzusatz gefällt werden. Löst man ihn in der nöthigen Menge Ammoniak und versetzt die Lösung mit Baryumchlorid, so fällt allerdings ein schwer lösliches Baryumsalz aus. Zersetzt man den schwer löslichen Theil desselben mit Säure, so resultiren Krystalle, welche nur annähernd bei 182°, d. i. der Schmelzpunkt, den Jacobsen für seine 4-Nitrosäure angiebt, schmelzen. Auch dieses Material ist aber, wie weiter unten ersichtlich wird, nicht einheitlich, sondern besteht wahrscheinlich aus einem Gemisch der Säuren I und III.

Es liess sich nun leicht zeigen, dass nicht nur in dem Producte III (Schmp. 134°), sondern auch in der Säure I (Schmp. 219°) die Nitrogruppen eine *o*-Stellung zum Carboxyl einnehmen, d. h. dass die Säuren



(III) und


(I)

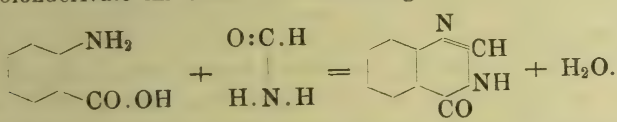
zu formuliren sind[1]). Zu dem Ende reducirte ich sie zu den

[1]) Für das Product III war der Beweis der *o*-Stellung von NO_2 und COOH auch schon durch die Umwandelung in Methylphtalsäure erbracht (s. Einleitung).

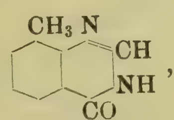
Aminosäuren.

Die Reduction wird am besten mit Zinn und Salzsäure ausgeführt und das entstandene Zinnsalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelzinn abfiltrirte Lösung dampft man zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit warmem Wasser auf und setzt nach der Filtration die Aminosäure durch Natriumacetat in Freiheit. Die Nitrotoluylsäure (I) vom Schmp. 219° gab hierbei, wie auch Jacobsen anführt, eine Aminosäure vom Schmp. 172° (Ia), aus der Nitrotoluylsäure (III) vom Schmp. 134° entstand eine Aminosäure vom Schmp. 175° (IIIa; vgl. S. 3556).

Erhitzt man nach v. Niementowski[1]) eine Aminosäure, welche die Amino- und die Carboxyl-Gruppe in benachbarter Stellung enthält, mit Formamid auf ca. 130°, so findet Ringschluss statt zu einem Chinazolonderivate im Sinne der Gleichung



Die Aminosäure (Ia), Schmp. 172°, aus der Nitrotoluylsäure (I) vom Schmp. 219°, erfüllte diese Forderung und lieferte ein aus Alkohol in Nädelchen sehr schön krystallisirendes

8-Methyl-chinazolon,  ,

vom Schmp. 251° (A). Die salzsaure Lösung dieser Base giebt mit Platinchlorwasserstoffsäure und Kaliumdichromat gut krystallisirende Salze.

0.1138 g Sbst.: 17.4 ccm N (20°, 760 mm).

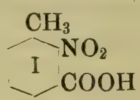
$C_9H_8ON_2$. Ber. N 17.50. Gef. N 17.49.

Die Aminosäure (IIIa) vom Schmp. 175° — aus der bei 134° schmelzenden Nitrotoluylsäure III gewonnen — reagirte unter denselben Bedingungen gleichfalls in dem angedeuteten Sinne mit Formamid. Das Product besteht aus haarfeinen, stark verfilzten Nadeln, die wie Glaswolle aussehen und bei 255° schmelzen (B). Die Substanz giebt ebenfalls mit Salzsäure, Platinchlorwasserstoffsäure und Kaliumdichromat gut krystallisirende Salze. Eine Mischprobe der Chinazolone (A) und (B) schmolz schon bei 231°, wodurch ihre Verschiedenheit, trotz der sehr nahe liegenden Schmelzpunkte, bestätigt

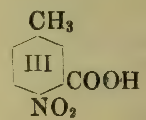
[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 51, 564; diese Berichte 28, Ref. 782 [1895].

wird. Eine zweite Mischung des Chinazolons (B) mit dem von F. Ehrlich[1]) aus Aminotoluylsäure, $(\overset{(1)}{CH_3}:\overset{(3)}{CO_2H}:\overset{(4)}{NH_2})$, dargestellten Methylchinazolon (Originalpräparat) zeigte den unveränderten Schmp. 255° [2]), wodurch die Identität dieser beiden nachgewiesen ist.

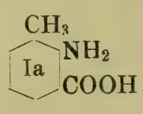
Hiernach enthalten also beide Aminosäuren (vom Schmp. 172° und 175°) $NH_2:COOH$ in *o*-Stellung zu einander, und in gleicher Stellung befinden sich mithin $NO_2:COOH$ in den beiden zugehörigen Nitro-*m*-toluylsäuren (vom Schmp. 219° und 134°). Da nun von der *m*-Toluylsäure sich überhaupt nur zwei Nitrosäuren mit $NO_2:COOH$ in *o*-Stellung ableiten können, nämlich



und

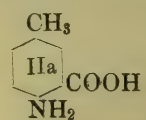


und die zweite Formel für die Säure vom Schmp. 134° (III) nachgewiesen ist, bleibt für die Nitrosäure vom Schmp. 219° nur die erstere Formel (I) übrig, d. h. sie ist 2-Nitro-*m*-toluylsäure. Die zugehörige Aminosäure ist also 2-Amino-*m*-toluylsäure[3]). Mit dieser Auffassung der beiden Aminosäuren als



Schmp. 172°

und



Schmp. 175°.

harmoniren auch die Eigenschaften der Oxytoluylsäuren, die man aus ihnen durch Ersatz von NH_2 gegen OH gewinnt. Beim Diazotiren und Zersetzen mit Wasser erhält man nämlich aus (Ia) die Säure Ib $C_6H_3(\overset{(1)}{CH_3})(\overset{(2)}{OH})(\overset{(3)}{CO_2H})$ vom Schmp. 164°, das ist *o*-Kresol-carbonsäure (wie bereits Jacobsen l. c. fand) und aus (IIIa) die Säure IIIb $C_6H_3(\overset{(1)}{CH_3})(\overset{(3)}{CO_2H})(\overset{(4)}{OH})$ vom Schmp. 151°, das ist Homosalicylsäure.

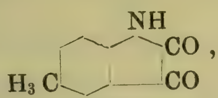
---

[1]) Diese Berichte 34, 3366 [1901].

[2]) Gegenüber 251° bei Ehrlich; er hat den Schmelzpunkt also um 4° zu niedrig angegeben.

[3]) Die Mittelfraction (II) der Nitrotoluylsäure (s. o.) lieferte eine unscharf schmelzende Aminotoluylsäure (Schmp. 134°, 139°); in ihr liegt offenbar ein Gemisch vor, da sie mit Formamid ein bei 243° schmelzendes Chinazolon, anscheinend ein Gemisch des bei 251° und 256° schmelzenden Methylchinazolons ergab.

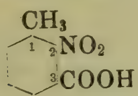
Letztere ist auch von Panaotowicz[1]) aus einer Aminotoluylsäure erhalten worden, die angesichts ihrer Gewinnung aus *p*-Toluidin über das *p*-Methylisatin,



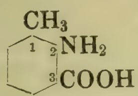
als $C_6H_3\overset{(1)}{(CH_3)}\overset{(3)}{(CO_2H)}\overset{(4)}{(NH_2)}$ anzusehen ist. Allerdings giebt Panaotowicz den Schmp. zu 172° statt 175° an.

Aus diesen Betrachtungen geht also hervor, dass die aufgeführten drei Paare isomerer Säuren wie folgt zusammengehören:

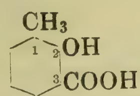
a)



2-Nitro-*m*-toluylsäure (I) Schmp. 219°

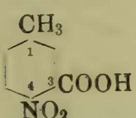


2-Amino-*m*-toluylsäure (Ia) Schmp. 172°

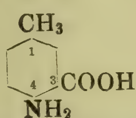


2-Oxy-*m*-toluylsäure = *o*-Kresolcarbonsäure (Ib) Schmp. 164°

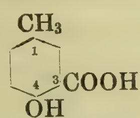
b)



4-Nitro-*m*-toluylsäure (III) Schmp. 134°



4-Amino-*m*-toluylsäure (IIIa) Schmp. 175°



4-Oxy-*m*-toluylsäure = *p*-Homosalicylsäure (IIIb) Schmp. 151°

Weshalb diese Verhältnisse bisher nicht erkannt worden sind, ist im wesentlichen darauf zurückzuführen, dass der Schmelzpunkt der Säure IIIa um 3° zu niedrig, d. h. zu 172° statt 175° angegeben worden ist (Panaotowicz), also mit dem der Säure Ia zusammenfiel. Beide Säuren wurden mit einander verwechselt, was zu folgendem unrichtigen Schlusse Veranlassung gab:

Panaotowicz hatte die richtige 4-Aminosäure IIIa in Händen; da er aber ihren Schmelzpunkt zu 172° fand, statt zu 175°, glaubte er, sie sei identisch mit der von Jacobsen früher beschriebenen, aus 2-Nitro-*m*-toluylsäure vom Schmp. 219° gewonnenen 2-Aminotoluylsäure (Schmp. 172°), obgleich es ihm nicht entgangen war, dass seine (d. i. 4-) Aminotoluylsäure beim Diazotiren eine Oxysäure vom Schmp. 151° ergab, während Jacobsen unter gleichen Bedingungen aus der seinigen eine bei 163—164° schmelzende Oxysäure erhalten hatte. Auf diesen Irrthum hin ist Jacobsen's 2-Nitro-*m*-toluylsäure (Schmp. 219°) fälschlich als 4-Nitro-*m*-toluylsäure im Beilstein aufgeführt worden, während die dort als 2-Nitro-*m*-toluylsäure (Schmp.

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 33, 62.

182°) bezeichnete Säure nach obigen Anführungen wahrscheinlich ein Gemisch darstellt.

Zum Schluss will ich noch einige Derivate der

4-Nitro-*m*-toluylsäure, $C_6H_3\overset{(1)}{(CH_3)}\overset{(3)}{(CO_2H)}\overset{(4)}{(NO_2)}$

beschreiben. Durch Verseifen des zugehörigen Nitronitrils vom Schmp. 93° mit rauchender Salzsäure im Rohr bei 150° gewonnen, zeigte sie den Schmp. 134°. Aus heissem Wasser schiesst sie in derben, farblosen Nadeln an.

0.1198 g Sbst.: 0.2327 g CO_2, 0.042 g H_2O. — 0.1308 g Sbst.: 8.6 ccm N (18°, 768 mm).

$C_8H_7O_4N$. Ber. C 53.03, H 3.86, N 7.73.
Gef. » 52.97, » 3.89, » 7.68.

Ihr Silbersalz, $C_8H_6O_4NAg$, scheidet sich als weisse Fällung ab.

0.1294 g Sbst.: 0.0486 g Ag.

$C_8H_6O_4NAg$. Ber. Ag 37.50. Gef. Ag 37.55.

Bei einem Versuche, das Nitrotolunitril mit Salzsäure bei nur 100° zu verseifen, war fast nur das zugehörige Amid, $C_6H_3\overset{(1)}{(CH_3)}\overset{(3)}{(CO.NH_2)}\overset{(4)}{(NO_2)}$, entstanden; es ist in Wasser schwer, leicht in Weingeist löslich, woraus es in flachen, derben Nadeln vom Schmp. 176—177° anschiesst.

0.1128 g Sbst.: 16 ccm N (22°, 754 mm).

$C_8H_8O_3N_2$. Ber. N 15.56. Gef. N 15.91.

Durch Reduction der 4-Nitro-*m*-toluylsäure (Schmp. 134°) mit Zinn und Salzsäure entsteht 4-Amino-*m*-toluylsäure vom Schmp. 175° (172.5° nach Ehrlich, 172° nach Panaotowicz).

Das zugehörige Amid, $C_6H_3\overset{(1)}{(CH_3)}\overset{(3)}{(CO.NH_2)}\overset{(4)}{(NH_2)}$, Krystalle vom Schmp. 179°, bildet sich leicht, wenn bei der Reduction des 4-Nitro-*m*-tolunitrils die Temperatur zu hoch steigt.

0.2092 g Sbst.: 0.4914 g CO_2, 0.130 g H_2O.

$C_8H_{10}N_2O$. Ber. C 64.00, H 6.67.
Gef. » 64.00, » 6.90.

Das Amid ist unlöslich in Petroläther und Ligroïn.

609. S. Gabriel und J. Colman: Zur Kenntniss des Chinazolins. III.[1])

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

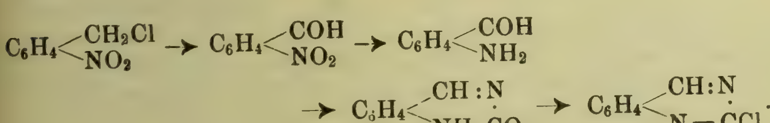
(Eingegangen am 14. October 1905.)

Der einzige, bisher bekannte Weg zum Chinazolin (II) führt über das Dihydrochinazolin (I):

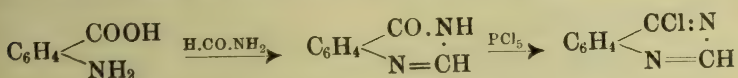
(II)  (I).

Für die Darstellung des Letzteren in grösserem Maassstabe kommt nur das unlängst angegebene Verfahren — Einwirkung von Ameisensäure auf *o*-Benzylendiamin[2]) — in Betracht, da es bessere Ausbeuten als das ältere Verfahren — Reduction von *o*-Nitrobenzylformamid[3]), $NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.COH$ — liefert.

Ausser diesen beiden Verfahren ist noch ein drittes bekannt, welches gleichfalls das kostspielige und wegen seiner unangenehmen physiologischen Eigenschaften unbequeme *o*-Nitrobenzylchlorid als Ausgangsmaterial verwerthet, d. i. die Reduction des 2-Chlorchinazolins[4]) mit Jodwasserstoffsäure, dessen Darstellung in folgenden Phasen sich vollzieht:



Ein weit bequemeres Ausgangsmaterial würde das 4-Chlorchinazolin bieten, das über die leicht beschaffbare Anthranilsäure



zugänglich ist. Leider war diese Chlorverbindung nicht zu verwerthen, da sie bei der Einwirkung selbst stärkster Jodwasserstoffsäure nicht

---

[1]) Vergl. diese Berichte 36, 806 [1903]; 37, 3645 [1904].
[2]) S. Gabriel und J. Colman, diese Berichte 37, 3645 [1904].
[3]) S. Gabriel, diese Berichte 36, 806 [1903].
[4]) S. Gabriel und R. Stelzner, diese Berichte 29, 1314 [1896].

reducirt, sondern lediglich unter Hydrolyse in 4-Oxy-chinazolin zurückgeführt wird[1]).

Wir haben diese Versuche aber wieder aufgenommen, in der Erwartung, durch Ausschluss des Wassers den unerwünschten Verlauf der Reaction zu vermeiden.

Wir bedienten uns zu diesem Zwecke einer gesättigten Auflösung von Jodwasserstoff in Eisessig.

Es gelang uns thatsächlich, das gewünschte Ziel zu erreichen; leider waren aber die Ausbeuten nicht sehr beträchtlich, sodass das neue Verfahren mit dem älteren nicht concurriren kann.

Im Nachstehenden theilen wir unsere Resultate mit dem 4-Chlor-chinazolin kurz mit und knüpfen daran die Beschreibung einiger Versuche, welche wir mit dem gleichfalls leicht zugänglichen 2.4-Dichlorchinazolin unter ähnlichen Verhältnissen in gleicher Absicht angestellt haben.

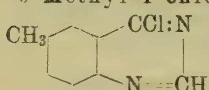
I. Reduction des 4-Chlor-chinazolins.

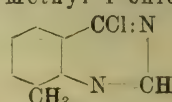
0.5 g obiger Chlorbase wird in 3 ccm Jodwasserstoff-Eisessig[2]) eingetragen. Wenn die freiwillige Erwärmung vorüber ist, wird die dunkelbraune Lösung kurz aufgekocht und mit Wasser versetzt, wobei sich ein graphitähnliches Perjodid abscheidet. Man filtrirt es ab, löst es in heissem Wasser unter Zusatz von Schwefligsäure auf, über-

---

[1]) S. Gabriel und R. Stelzner, l. c. 1315. — Analog dem 4-Chlorchinazolin verhalten sich seine Homologen: wir haben aus dem 4-Oxy-6-methylchinazolin (Schmp. 255°)*) von F. Ehrlich (diese Berichte 34, 3377 [1901]) und dem 4-Oxy-8-methylchinazolin (Schmp. 251°) von W. Findeklee (s. die vorangehende Abhandlung) durch einstündiges Kochen mit 8 Th. Phosphoroxychlorid und Aufgiessen der entstandenen Lösung auf Eis das

6-Methyl-4-chlor-chinazolin, und 8-Methyl-4-chlor-chinazolin,



, Schmp. 107—108°,


, Schmp. 130°,

in schönen Krystallnadeln (aus Ligroïn resp. Petroläther) erhalten.

0.1352 g Sbst.: 0.1073 g AgCl. — 0.1833 g Sbst.: 0.1459 g AgCl.

$C_9H_7N_2Cl$. Ber. Cl 19.89. Gef. Cl 19.60, 19.69.

Beide Chlorkörper gehen, mit rauchender Jodwasserstoffsäure behandelt, in die Oxykörper zurück.

*) Ehrlich hat den Schmelzpunkt um 4° zu niedrig, d. h. zu 251° angegeben.

[2]) Hierunter ist ein bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodwasserstoff gesättigter Eisessig zu verstehen: 100 g Eisessig nehmen etwa 60 g des Gases auf. Diese Lösung wird, um die bald eintretende Bräunung zu verlangsamen, im Dunkeln aufbewahrt.

sättigt die farblose Lösung mit Kali und schüttelt mit Aether aus; er hinterlässt beim Verdunsten etwa 0.08 g Dihydrochinazolin als Oel, welches beim Anregen sofort krystallinisch erstarrt. Bei anderen Versuchen wurden aus 0.5 g resp. 0.20 g Chlorbase 0.08 g resp. 0.05 g Dihydrobase erhalten. Die Ausbeute betrug also im Durchschnitt nur 25 pCt. der Theorie.

II. Reduction des 1.4-Dichlor-chinazolins.

Das zur *Darstellung* dieser Dichlorbase[1]) nöthige 1.4-Dioxychinazolin (= *o*-Benzoylenharnstoff) bereitet man sich am bequemsten wie folgt:

30 g Anthranilsäure werden in 150 ccm lauem Wasser gelöst, mit 13 g Kaliumcyanat versetzt und auf dem Wasserbade völlig zur Trockne gebracht. Die hinterbliebene Salzkruste besteht aus dem Kaliumsalz (A) der *o*-Uramino-benzoësäure, $NH_2.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. Zur Isolirung der Letzteren wurde ein Theil des Salzes in heissem Wasser mit Thierkohle entfärbt und dann mit verdünnter Salzsäure versetzt, worauf sich die genannte Säure beim Erkalten als feines Krystallpulver abschied.

0.1696 g Sbst.: 23.1 ccm N (22°, 760 mm).

$C_8H_8N_2O_3$. Ber. N 15.55. Gef. N 15.52.

Zur Anhydrisirung, d. h. Ueberführung in Dioxychinazolin,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO.NH.CO.NH_2\\COOH\end{matrix} - H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}CO.NH\\ \vdots \\NH.CO\end{matrix},$$

braucht man das rohe Salz (A) nur mit etwa 140 ccm 20-procentiger Salzsäure zu lösen, auf dem Wasserbade einzutrocknen, den Rückstand mit heissem Wasser aufzuschlämmen und abzufiltriren; dabei bleiben etwa 16.5 g Dioxychinazolin auf dem Filter zurück.

Um daraus Dichlorchinazolin zu gewinnen, ist es nicht erforderlich, die Dioxybase mit Phosphor-Pentachlorid und -Trichlorid einzuschliessen und auf 150—160° zu erhitzen, wie Abt vorschreibt: es genügt vielmehr, 6.5 g Dioxychinazolin mit 16 g Phosphorpentachlorid und 20 ccm Phosphoroxychlorid lediglich am Rückflusskühler zu kochen, wobei nach etwa ½ Stunde Lösung eintritt. Dann kocht man bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung noch etwa 1 Stunde lang, giesst die Lösung nach dem Erkalten auf Eis, wobei eine ölige, bald krystallinisch erstarrende Masse ausfällt; sie wird schnell abfiltrirt und mit Aether geschüttelt, der die Dichlorbase aufnimmt. Die Aetherschicht wird mit Chlorkalium über Nacht getrocknet und lässt beim Verdunsten den Dichlorkörper zurück, den man zweckmässig durch Destillation im Vacuum reinigt.

---

[1]) Abt, Journ. für prakt. Chem. [2] 39, 150 (Beilstein, Bd. IV, 895).

Die Reduction wurde auf verschiedenen Wegen versucht:

1. *Rauchende Jodwasserstoffsäure* (5 ccm) und 1 g Dichlorbase nebst 0.5 g *Jodphosphonium* erhitzt man, da bei 0° keine wesentliche Einwirkung zu beobachten ist, auf 50—60°, wobei sich der braune Brei hellviolett färbt: nach Zusatz von 5 ccm Wasser werden die Krystalle abfiltrirt; sie erwiesen sich als das Jodhydrat des 4-Oxychinazolins, da aus ihnen durch Eindampfen mit Ammoniak die genannte Base vom Schmp. 214—214.5° resultirte. Die Identität wurde durch eine Mischprobe mit einer nach Niementowski bereiteten Probe sichergestellt.

Die Reaction ist also nach der Gleichung

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CCl:N\\ N=CCl\end{matrix}\right. + H_2 + H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH):N\\ N=\!=\!=CH\end{matrix}\right. + 2HCl$$

verlaufen, d. h. analog den am 4- resp. am 2-Chlorchinazolin unter gleichen Bedingungen beobachteten Reactionen, insofern auch in diesen Basen das Halogen bei 4 durch OH, das bei 2 durch H ersetzt wird.

2. *Jodwasserstoff-Eisessig* (12 ccm) wurde mit 0.6 g Dichlorbase bis zur Lösung erst gelinde, dann stärker erwärmt, die tiefbraune Färbung nach Zusatz einiger Tropfen Wasser mit *Jodphosphonium* weggenommen, das Ganze auf dem Wasserbade eingedampft, mit wenig Wasser übergossen, vom Ungelösten abfiltrirt und das Filtrat nach dem Uebersättigen mit Kali ausgeäthert. Der Aether hinterliess beim Verdunsten etwa 0.15 g Dihydrochinazolin. Bei einem ähnlichen Versuche betrug die Ausbeute ca. 0.1 g aus 0.3 g Dichlorbase, d. h. im Mittel nur 43 pCt. der Theorie.

---

610. Franz Feist und Erich Baum: Ueber Bromderivate der γ-Pyrone und die Haftfestigkeit der Halogene an α- und γ-Pyronringen.

(Eingegangen am 21. October 1905.)

Die directe Substitution der Kernwasserstoffatome durch Halogene (speciell Brom) ist bei den α-Pyronen (Cumalinderivaten) ausserordentlich viel leichter durchführbar als bei den γ-Pyronen. Jene sind, als ungesättigte δ-Lactone, rein alicyclische Verbindungen; sie lassen sich schon durch verdünntes Brom glatt in ihre Monobromderivate überführen und unterscheiden sich von ungesättigten aliphatischen Verbindungen nur insofern, als sie das Brom nicht auch addiren. So sind

Bromcumalinsäureester[1]), Bromdimethylcumalinsäureester[2]) (Bromisodehydracetsäureester) u. a. m. längst derart gewonnen worden.

Die Ketopyrone (Pyronone), wie z. B. Dehydracetsäure[3]), schliessen sich in diesem Verhalten den einfachen α-Pyronen vollkommen an. — Bei der Behandlung mit Brom und Wasser ist der Verlauf etwas abweichend, da neben der Bromirung, wohl durch die Wirkung des Wassers, die hier der Alkaliwirkung an die Seite zu stellen ist, intermediäre Oeffnung des Lactonringes und Neubildung anderer heterocyclischer Ringsysteme einherläuft. Aus Dimethylcumalinsäure[4]) entsteht so mit Brom und Wasser neben Bromdimethylcumalinsäure eine 2.4-Dimethylfurfuran-3-carbonsäure.

Die γ-Pyrone, auf der anderen Seite, erweisen sich dem Brom gegenüber als echte aromatische, heterocyclische Sechsring-Complexe und zwar nehmen sie etwa eine Mittelstellung zwischen den Benzol- und den Pyridin-Derivaten ein. Trotz der Doppelbindungen im Ring ist Bromaddition an diese — die beim Benzol noch realisirbar ist — hier ebenso wenig durchführbar wie bei den Pyridinen. Directe Kernhalogensubstitutionsproducte einfacher γ-Pyronderivate waren bisher nur in beschränkter Zahl bekannt. Collie und Steele[5]) beschrieben sehr zersetzliche Perjodide des Dimethyl- und des Tetramethyl-Pyrons, $(C_7H_8O_2)_2.HJ.J_2$ resp. $(C_9H_{12}O_2)_2.HJ.J_2$, gewonnen durch Jod-Jodwasserstoffwirkung auf die resp. Pyrone in Eisessig. — Komansäure und Chelidonsäure lassen sich nicht direct halogeniren. Die von Ersterer bekannten Monochlor- und Dichlor-Derivate müssen vielmehr aus Komensäure (Oxypyroncarbonsäure) mittels Phosphorpentachlorid und Zersetzen der Chloride mit Wasser gewonnen werden[6]). Chelidonsäure, mit Bromwasser erwärmt, zerfällt total in Pentabromaceton, Bromoform und Oxalsäure[7]).

Wir können hinzufügen, dass auch die üblichen Bromirungsmethoden, selbst die Volhard'sche Methode, dieser Säure und ihrem Ester gegenüber vergeblich sind.

---

[1]) v. Pechmann, diese Berichte 17, 2396 [1884]; Ann. d. Chem. 264, 275 [1891].

[2]) Hantzsch, Ann. d. Chem. 222, 1; Feist, diese Berichte 26, 754 [1893].

[3]) Perkin, Journ. chem. Soc. 51, 490; Feist, diese Berichte 25, 320 [1892].

[4]) Feist, diese Berichte 26, 748 [1893]; Feist und Molz, diese Berichte 32, 1766 [1899].

[5]) Journ. chem. Soc. 77, 1114 [1900].

[6]) Ost, Journ. für prakt. Chem. [2] 29, 62 [1884].

[7]) Weppen, Jahresb. 1873, 856.

Sehr glatt und leicht sind dagegen die Oxypyrone der directen Halogensubstitution zugänglich, wie ja auch die Phenole leichter als die Kohlenwasserstoffe ihre Kernwasserstoffe gegen Halogen tauschen. Untersucht sind hier nur 3-Oxypyrone, und nur Monohalogenderivate entstehen, in welchen alle Mal das Halogen die Orthostellung (2) zur Hydroxylgruppe einnimmt, so in der Chlor- (Brom- und Jod-)Pyromeconsäure (I)[1] und in der Chlor- (und Brom-)Komensäure (II)[2]

I. HC—O—CCl(Br, J) / HC–CO–C.OH   II. COOH.C—O—CBr / HC–CO–C.OH.

Ist diese Orthostellung besetzt, wie im Maltol (III)[3] (3-Oxy-2-methylpyron) und dessen Benzoylderivat, dann wirken Brom, Sulfurylchlorid und Jodwasserstoff nicht ein.

Auch die Meconsäure (IV) ist deshalb nicht bromirbar[4]),

III. $CH.O—C.CH_3$ / CH.CO.C.OH   IV. COOH.C—O—C.COOH / CH.CO.C.OH

sondern liefert mit Brom (resp. Chlor) unter Abspaltung des in 2 stehenden Carboxyls die Brom(chlor)komensäure[5]).

Wir können nun zeigen, dass die directe Bromirung bei einfachen γ-Pyronen durchführbar ist, in einigermaassen grösserem Betrage aber nur durch unverdünntes Brom in der Wärme, am besten in Gegenwart von etwas Jod, und dass sie höchstens zu Dibromderivaten führt[6]). So haben wir vom γ-Pyron, wie auch vom 2.6-Dimethylpyron eine Monobrom- und eine Dibrom-Verbindung gewonnen. Dabei entsteht primär jeweils ein gelbes, leicht Brom abgebendes Perbromid, das bei der Behandlung mit kochendem Wasser in die Bromsubstitutionsproducte zerfällt. Als Derivat der Chelidonsäure bezw. ihres Diäthylesters, die, wie gesagt, beide nicht bromirbar sind, gelang es uns, Dibrom-chelidonsäureester darzustellen, indem wir Aceton-

---

[1]) Ost, Journ. für prakt. Chem. [2] 19, 181; Brown, Ann. d. Chem. 84, 81; 92, 321; Peratoner und Leone, Gazz. chim. 24, II, 83; Peratoner und Leonardi, Gazz. chim. 28, II, 299.

[2]) How, Ann. d. Chem. 80, 81; Peratoner und Castellana, Giorn. di Science 25, 260, 262.

[3]) Peratoner und Tamburello, Giorn. di Science Nat. et. Econ. 25, 279, 298 [1905]; Kiliani und Bazlen, diese Berichte 27, 3116 [1894].

[4]) Peratoner und Leonardi, Gazz. chim. 30, I, 539.

[5]) How, Ann. d. Chem. 83, 356; Mennel, Journ. für prakt. Chem. [2] 26, 465; Peratoner und Castellana, loc. cit.

[6]) Noch schwerer wird Pyridin — erst bei 200° unter Druck — bromirt und dabei ebenfalls höchstens zwei Wasserstoffatome gegen Brom ausgetauscht (β,β'-Dibrompyridin).

dioxalester in Brom eintrugen. Neben der Bromsubstitution geht gleichzeitig Wasserabspaltung einher im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5.CO \qquad CO.COOC_2H_5 \\ \qquad\quad CH_2.CO.CH_2 \end{array} + 2\,Br_2$$

$$= \begin{array}{c} COOC_2H_5.C{-}O{-}C.COOC_2H_5 \\ Br.C{-}CO{-}C.Br \end{array} + 2\,HBr + H_2O.$$

Wir brauchten dies vermehrte Material aus der γ-Pyron-Gruppe zu einer, theilweise noch im Gange befindlichen, vergleichenden Untersuchung über die Haftfestigkeit der Halogenatome am Kern der α- und γ-Pyrone.

Im Vergleich mit analogen Versuchen in der Benzol- und Pyridin-Reihe ist in den Pyron-Gruppen die Zahl der Mittel zum Halogenaustausch beschränkter. Bekanntermaassen ist der Ring der α- und γ-Pyrone gegenüber alkalischen Reagentien sehr instabil und zerfällt meist in mehrere Spaltstücke, oder er öffnet sich, und es finden dann andersartige Ringschlüsse statt. Ersteres ist der Fall bei den halogenfreien α- und γ-Pyronderivaten beim Behandeln mit Alkali, Letzteres bei den Halogensubstitutionsproducten der α-Pyrone, die bisher allein daraufhin untersucht sind, wobei meist (bromfreie) Furfuranderivate entstehen. Wie früher gezeigt, geht z. B. Bromdehydracetsäure mit Alkali in Oxydehydracetsäure, d. i. Methyl-aceto-ketofurfurancarbonsäure[1]), über,

$$\begin{array}{l} CH_3.C.O{-}CO \\ \;Br.C.CO.CH.CO.CH_3 \end{array} + 2\,KOH = \begin{array}{r} CH_3.CO.CH.O.C.CH_3 \\ CO{-\!-}C.COOK \\ + KBr + H_2O, \end{array}$$

ebenso Bromcumalinsäuremethylester in Furfuran-2.4-dicarbonsäure[2]),

$$\begin{array}{r} CH.O{-}CO \\ COOCH_3.C{-}CH{:}C.Br \end{array} + 3\,KOH = \begin{array}{l} \quad HC.O.C.COOK \\ COOK.C{-\!-}CH \\ + CH_3.OH + H_2O + HBr, \end{array}$$

und Bromisodehydracetsäure (Bromdimethylcumalinsäure) analog in 2.4-Dimethylfurfuran-3-carbonsäure[3]) (+ CO_2), während ihr Ester unter gleichen Bedingungen neben Essigsäure die Methyltrimethenyldicarbonsäure liefert[3]):

$$\begin{array}{r} CH_3.C.O{-\!-\!-}CO \\ COOC_2H_5.C.C(CH_3){:}CBr \end{array} + 3\,KOH = CH_3.COOK$$

$$+ \begin{array}{c} COOK \\ C \\ COOK.C{-\!-}C.CH_3 \end{array} + HBr + C_2H_5.OH.$$

---

1) Perkin, Journ. chem. Soc. 51, 493; Feist, diese Berichte 25, 315 [1892].

2) Feist, diese Berichte 34, 1992 [1901].

3) Feist, diese Berichte 26, 749 [1893].

Auch Ammoniak lässt die Pyronringe nicht unverändert, sondern verwandelt sie in α- resp. γ-Pyridoncomplexe. Dabei bleiben anwesende Halogenatome theils unberührt, theils werden sie durch Hydroxyl ersetzt, wie z. B. im Bromisodehydracetsäureester, der mit concentrirtem Ammoniak neben Bromdimethylpyridoncarbonsäureester den resp. Oxydimethylpyridoncarbonsäureester giebt[1]). Von den in dieser Hinsicht noch nicht untersuchten Halogen-γ-pyronen constatirten wir, dass auch die Monobrom- und Dibrom-Derivate des γ-Pyrons und 2.6-Dimethylpyrons, sowie der Dibromchelidonsäureester durch Alkali fast total gespalten werden. Bei den Dibromverbindungen scheint indessen das eine Bromatom fester als das andere gebunden zu sein, denn aus Dibromdimethylpyron, $C_7H_6Br_2O_2$, entsteht mit Kali in geringer Ausbeute eine schön krystallisirte Verbindung $C_7H_7BrO_3$ — also durch Ersatz von einem Brom durch Hydroxyl —, die einstweilen deshalb Brom-oxy-dimethylpyron genannt werden möge. Natürlich ist auch hier die Möglichkeit zu bedenken, dass in diesem Körper der Pyronring nicht mehr vorhanden, sondern vielleicht ein Ketofurfuran entstanden ist, etwa in folgendem Sinn:

$$\begin{array}{c} CH_3.\ddot{C}.O-\ddot{C}.CH_3 \\ Br.C.CO.C.Br \end{array} + KOH = \begin{array}{c} CH_3.\ddot{C}.O.\dot{C}H.CO.CH_3 \\ Br.C\text{——}CO \end{array} + KBr.$$

Anderen Mitteln gegenüber, welche den Ring intact lassen, erweisen sich die Halogenderivate der α- und der γ-Pyrone gleichmässig indifferent, d. h. das Halogen haftet dann mit ähnlicher Energie am Kerne, wie an dem des Benzols und Pyridins. Ueber bromirte α-Pyronderivate liegen Notizen dieser Art schon länger vor[2]). Wir fügen neu hinzu, dass das Brom des Dibromdimethylpyrons nicht durch Wasser, Säuren, Cyankalium, Cyanquecksilber, Kaliumacetat, Silbernitrit, Silberoxyd herausgenommen werden kann. Auch durch den Rest des Malonsäureesters liess es sich bisher nicht ersetzen.

Bromirung des γ-Pyrons.

Das nach den verbesserten Vorschriften von Willstätter und Pummerer[3]) jetzt leichter zugängliche γ-Pyron wurde ohne Kühlung in einen grossen Ueberschuss (16 Mol.) unverdünnten Broms eingetragen, dem eine geringe Menge eines Ueberträgers (Jod, Eisenchlorid oder auch Phosphor) zugefügt war. Das Gemenge erhitzt sich, Bromwasserstoff entweicht in Strömen; man erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade, verjagt den Bromüberschuss und erhält einen beim Abkühlen erstarrenden Rückstand, der nach Verreiben und Waschen mit Aether ein gelbes, undeutlich krystallinisches Pulver darstellt.

---

[1]) Feist, diese Berichte 26, 749 [1893].

[2]) Feist, diese Berichte 25, 321 [1892].

[3]) Diese Berichte 37, 3740 [1904].

Es ist dies ein leicht Brom abgebendes Perbromid, dessen vom Dimethylpyron sich ableitendes Analogon eingehender studirt wurde (s. S. 3569). Auf Wasserzusatz zersetzt es sich sofort, indem es sich in ein rothes Oel verwandelt. Mit kochendem Wasser (gewöhnlich im Dampfstrom) bemerkt man deutlich die Entbindung von Brom, das Oel verschwindet, die Lösung wird farblos und scheidet beim Erkalten lange, rhombische Nadeln von Dibrompyron ab. Mit den Wasserdämpfen geht ein äusserst beissend riechender Körper in's Destillat über, bis zu dessen Schwinden die Destillation fortgesetzt wird.

Das wässrige Filtrat des im Destillationskolben ausgeschiedenen Dibrompyrons wird bis auf ein kleines Volumen eingedampft und erschöpfend mit Chloroform extrahirt. Aus diesem erhält man einen festen Rückstand, dessen Gewicht etwa die Hälfte von dem des abgeschiedenen Dibrompyrons beträgt. Es ist ein Gemenge von Dibrom- und Monobrom-Pyron. Im Soxhlet-Apparat entzieht man diesem zunächst durch Petroläther unreines Dibrompyron, das aus Wasser gereinigt wird, dann mittels höher siedendem Ligroïn das Monobrompyron.

Dibrom-pyron, $C_5H_2O_2Br_2$, ist leicht löslich in Aether, aus dem es in einseitigen Prismen mit Pinakoïd krystallisirt, ferner in Chloroform, Benzol, Aceton und Schwefelkohlenstoff, schwerer löslich in Alkohol, besonders schwer in Ligroïn, am schwersten in Wasser. Aus Ligroïn oder Wasser (ca. 1 : 35) umkrystallisirt (Nadeln), schmilzt es bei 157.5°. Es ist ein wenig flüchtig mit Wasserdampf.

0.1276 g Sbst.: 0.1116 g CO_2, 0.0118 g H_2O. — 0.1431 g Sbst.: 0.2124 g AgBr.

$C_5H_2O_2Br_2$. Ber. C 23.62, H 0.79, Br 62.99.
Gef. » 23.85, » 1.03, » 63.17.

Die Gesammtausbeute an Dibrompyron beträgt, je nach dem Ueberträger, 20—45 pCt. der Theorie; am besten wirkt krystallisirtes Eisenchlorid (20 pCt. der Pyronmenge), dann Jod (10 pCt.).

Monobrom-pyron, $C_5H_3O_2Br$, dessen Ausbeute etwa ein Drittel von der der Dibromverbindung beträgt, schmilzt bei 114°, erweicht aber schon bei etwa 109° und krystallisirt aus Ligroïn in vierkantigen Prismen.

0.1162 g Sbst.: 0.1461 g CO_2, 0.0226 g H_2O. — 0.0959 g Sbst.: 0.1038 g AgBr.

$C_5H_3O_2Br$. Ber. C 34.30, H 1.71, Br 45.72.
Gef. » 34.30, » 2.18, » 46.06.

Das bei der Zersetzung des primären Perbromids erhaltene Wasserdampfdestillat ist durch ein Oel schwach getrübt und setzt beim Stehen farblose, vierkantige Nadeln (ca. 0.8 g aus 5 g Pyron) einer in Wasser unlöslichen Verbindung ab, die nochmals mit Wasserdampf überdestillirt bei 73—74° schmilzt und als Pentabrom-aceton[1]) erkannt wurde.

---

[1]) Schmp. 76° (Lederer), Chem. Centralbl. 1898, II, 742; 72.8° (Keller, Maas, Chem. Centralbl. 1898, I, 24).

0.1030 g Sbst.: 0.2149 g AgBr.

C_3HOBr_5. Ber. Br 88.30. Gef. Br 88.80.

Aus dem Filtrat dieser Substanz, welches durch Alkali gebräunt wurde, Fehling'sche Lösung langsam in der Kälte, ammoniakalische Silberlösung in der Wärme reducirt und mit *p*-Nitrophenylhydrazin einen rothen Niederschlag gab, liess sich durch Aether — event. neben Jod — eine kleine Menge Dibrompyron isoliren und ein scharf riechendes Oel, das beim Behandeln mit Phenylhydrazin Bromwasserstoff an dieses abgab.

0.1639 g Sbst.: 0.2332 g CO_2, 0.0741 g H_2O. — 0.1510 g Sbst.: 19.5 ccm N (20^0, 767.7 mm). — 0.1057 g Sbst.: 0.1056 g AgBr.

$C_6H_5.N_2H_3, HBr$.	Ber.	C 38.09,	H 4.76,	N 14.81,	Br 42.32.
	Gef.	» 38.82,	» 5.06,	» 14.93,	» 42.52.

Ausserdem konnten noch 0.8 g (von angewandten 5 g) unverändertes Pyron daraus zurückgewonnen werden.

Das reichliche Auftreten von Pentabromaceton zeigt, dass die Bromirung an den β-Stellen des Pyronringes einsetzt und befürwortet von den vier möglichen Constitutionsformeln des Dibrompyrons und den zwei möglichen für Monobrompyron die folgenden mit β-ständigen Bromatomen.

$$\begin{array}{c} HC-O-CH \\ Br.\ddot{C}-CO-\ddot{C}.Br \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} HC-O-CH \\ H\ddot{C}-CO-\ddot{C}.Br \end{array}.$$

3.5-Dibrom-pyridon.

Im Gegensatz zu den halogenfreien Pyronen selbst lassen sich ihre Bromderivate nicht glatt in die entsprechenden Pyridone umwandeln; vermuthlich findet partielle Spaltung durch das alkalische Reagens statt. Die gebromten Pyridone zeichnen sich durch sehr hohe Schmelzpunkte und sehr geringe Löslichkeit in absolutem Alkohol aus, der indessen als Krystallisationsmittel unumgänglich ist, sie einigermaassen rein zu erhalten.

1 g Dibrompyron, in absolutem Alkohol gelöst, wird mit Ammoniakgas gesättigt. Die Lösung färbt sich braun. Nach Vertreibung des Ammoniaküberschusses auf dem Wasserbade scheiden sich 0.4 g silberglänzender Flitter ab, die gegen 300^0 sich zersetzen. Sehr schwer löslich in absolutem Alkohol, ebenso in Wasser (woraus aber schlecht krystallisirbar); aus Eisessiglösung durch Ligroïn fällbar.

0.1099 g Sbst.: 0.1618 g AgBr.

$C_5H_3ONBr_2$. Ber. Br 63.24. Gef. Br 62.63.

Bromirung des Dimethyl-pyrons.

Nach anfänglichen Versuchen, Dimethylpyron mit 2 oder 4 Atomen Brom in Chloroformlösung zu bromiren, wobei Bromwasserstoffentwickelung nur allmählich in der Wärme zu beobachten ist und ein

beträchtlicher Antheil des Ausgangsmaterials unverändert wiedergewonnen wird, wurde folgende Methode am brauchbarsten befunden.

In 240 g Brom (entsprechend 12 Atomen), dem ca. 1 g Jod zugesetzt ist, wurden 30 g Dimethylpyron ziemlich rasch portionsweise unter Umschwenken eingetragen, wobei jedesmal eine ziemlich heftige Reaction unter Bromwasserstoffabgabe eintritt. Man erwärmt noch ca 1 Stunde auf dem Wasserbade bis die Hauptentwickelung vorüber ist, und dampft dann in einer Schale ein. Der Rückstand erstarrt, wird abgesaugt und mit Aether gewaschen. Das Aetherfiltrat wird mit Bisulfit entfärbt, concentrirt und erstarrt dann wieder. Man saugt wieder ab, wäscht mit Aether, der nun blos einen öligen, heftig riechenden, die Augen stark angreifenden Rückstand hinterlässt.

Die gewonnenen festen Producte stellen ein schwefelgelbes Pulver dar im Gewicht von ca. 72 g. Dies Product ist zu betrachten als bromwasserstoffsaures Salz eines Bromadditionsproductes des gebromten Pyrons, denn es zeigt folgendes Verhalten:

1. es färbt Schwefelkohlenstoff nicht, sofort aber beim Schütteln mit kaltem Wasser,

2. in überschüssiges Jodkalium eingetragen, macht es Jod frei,

3. kaltes Wasser zersetzt es unter Oelabscheidung; beim Kochen mit Wasser wird plötzlich Brom entwickelt, und aus dem Wasser scheidet sich das noch zu beschreibende Dibrompyron krystallisirt ab.

Die genaue Zusammensetzung des Products ist nicht scharf bestimmbar, da es wohl die Perbromide des Monobrom- und des Dibrom-Dimethylpyrons enthält und an sich nicht stabil ist[1]).

1.5367 g ganz frisch bereitete Substanz wurden in überschüssige Jodkaliumlösung eingetragen und das frei gemachte Jod bei schwacher Wärme mit Thiosulfat und Stärke titrirt. Verbrauch 50.30 ccm $^1/_{10}$-*n*. $Na_2S_2O_3$, entsprechend 26.18 pCt. lose gebundenes Brom. Die Lösung reagirt dann sauer und verbraucht 22.9 ccm $^1/_{10}$-*n*. Natronlauge zur Neutralisation, entspr. 12.07 pCt. Bromwasserstoff; ferner wurde der Gesammtbromgehalt nach Carius zu 63.87 pCt. Brom bestimmt. Die Werthe stimmen annähernd auf

$(C_7H_7BrO_2)_2.HBr.Br_2$.	Ber.	Gesammtbrom	61.82.	Gef. 63.87.
	»	lose gebundenes Brom (Br_2)	24.72.	» 26.81.
	»	Bromwasserstoff	12.51.	» 12.07.

Zur Darstellung der bromirten Dimethylpyrone wird das gelbe Bromid, nach dem Waschen mit Aether, sofort in kochendem Wasser mit Dampf behandelt, so lange bis kein Brom und kein scharf riechendes Oel mehr übergeht, was 1–2 Stunden erfordert. Im Destillationsgefäss verwandelt sich schon während des Kochens das anfänglich entstandene Oel in ein Krystallpulver, und beim Erkalten scheiden sich weitere Mengen desselben Dibromdimethylpyrons in wolligen

[1]) Vergl. die gleichen Beobachtungen von Collie und Steele (loc. cit.) betreffs des Perjodids $(C_7H_8O_2)_2HJ.J_2$.

Nädelchen ab. — Auch der ölige Rückstand des Waschäthers liefert bei gleicher Wasserdampfbehandlung im Rückstand ebenfalls eine nicht unbeträchtliche Quantität des Dibromproducts. Gesammtausbeute ca. 70 pCt. der Theorie.

Das bei der Destillation übergegangene, heftig riechende Oel besteht wohl aus mehrfach gebromtem Aceton und wurde vorerst nicht weiter untersucht. Das Destillat reducirt Fehling'sche Lösung.

Das wässrige Filtrat des abgesaugten Dibromdimethylpyrons enthält, neben etwas unverändertem Dimethylpyron, dessen Monobromderivat, beide theilweise in Form ihrer Bromhydrate. Man schüttelt, nach starkem Alkalizusatz, 10—12 Mal mit Chloroform aus. welches das »Monobromgemisch« als in Wasser leicht lösliche, schön krystallisirende Masse hinterlässt (ca. 6 g). Die ersten Auszüge enthalten fast nur Dimethylpyron. Man trennt das Gemenge durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol (und Thierkohle) und reinigt schliesslich das Monobromderivat aus Petroläther.

Monobrom-dimethylpyron bildet weisse, verfilzte Nadelbüschel, schmilzt bei 75—76°, ist leicht löslich in Wasser, Aether, Chloroform und Alkohol.

0.1425 g Sbst.: 0.2171 g CO_2, 0.0474 g H_2O. — 0.1276 g Sbst.: 0.1189 g AgBr.

$C_7H_7BrO_2$. Ber. C 41.38, H 3.44, Br 39.41.
Gef. » 41.55, » 3.70, » 39.65.

Es reducirt in der Wärme Fehling'sche Lösung, da es durch das anwesende Alkali als unsymmetrisch substituirtes Gebilde leichter gespalten wird, als das gegen Fehling'sche Lösung beständige Dimethylpyron und Dibromdimethylpyron. Es ist schwächer basisch als Dimethylpyron, bildet aber noch ein Bromhydrat, aus dessen Lösung es durch Chloroform aber theilweise extrahirbar ist.

Dibrom-dimethylpyron wird am besten aus viel siedendem Wasser oder hochsiedendem Ligroïn umkrystallisirt und so in feinen Nadeln erhalten. Es löst sich mässig in Aether, leichter in Alkohol. Es schmilzt bei 163—164°, lässt sich z. Th. sublimiren, ist nicht flüchtig mit Wasserdampf, die Lösung färbt sich nicht mit Eisenchlorid und reducirt Fehling'sche Lösung nicht. Mit Barytwasser gekocht, färbt es sich etwas gelb, scheidet aber kein gelbes Xanthobaryumsalz ab (Unterschied von Dimethylpyron). Wie aus der Darstellung ersichtlich, bildet es kein wasserbeständiges, bromwasserstoffsaures Salz; durch den Eintritt der zwei Bromatome ist die Basicität des Dimethylpyrons also anullirt worden.

0.2090 g Sbst.: 0.2275 g CO_2, 0.0422 g H_2O. — 0.1931 g Sbst.: 0.2584 g AgBr.

$C_7H_6Br_2O_2$. Ber. C 29.78, H 2.13, Br 56.73.
Gef. » 29.69, » 2.24, » 56.94.

Das völlig gleichartige Verhalten des Dimethylpyrons und des Pyrons gegen Brom lässt in Bezug auf Ersteres a priori schon den Schluss zu, dass auch bei diesem die Bromsubstitution im Kern stattgefunden hat, und dafür stehen bei dieser Verbindung nur die beiden β-Stellungen (3 und 5) zur Verfügung. Die Bromderivate hätten demnach die Formeln:

$$\begin{array}{c} CH_3.\ddot{C}-O-\ddot{C}.CH_3 \\ H\ddot{C}-CO-\ddot{C}.Br \end{array} \quad \text{bezw.} \quad \begin{array}{c} CH_3.\ddot{C}-O-\ddot{C}.CH_3 \\ Br.\ddot{C}-CO-\ddot{C}.Br \end{array}$$

3-Brom-2.6-dimethylpyron 3.5-Dibrom-2.6-dimethylpyron.

Dass das Brom in die Methylgruppen eintritt, ist nach den Versuchen von Palazzo[1]), welcher aus Dimethylpyrondicarbonsäureester ein Dibrom- und ein Tetrabrom-Substitutionsproduct gewinnen konnte,

$$\begin{array}{c} CH_2Br.\ddot{C}-O-\ddot{C}.CH_2Br \\ COOC_2H_5.\ddot{C}-CO-\ddot{C}.COOC_2H_5 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} CHBr_2.\ddot{C}-O-\ddot{C}.CHBr_2 \\ COOC_2H_5.\ddot{C}-CO-\ddot{C}.COOC_2H_5 \end{array},$$

nicht von vornherein von der Hand zu weisen. Indessen müssten solche Bromatome aliphatischer Gruppen sehr leicht austauschbar sein, während das zunächst zu schildernde Verhalten unserer gebromten Dimethylpyrone zeigt, dass ihr Halogen nicht leicht eliminirbar ist.

Verhalten gegen Ammoniak.

Dibromdimethylpyron lässt sich nur mit geringer Ausbeute in das entsprechende Dibromdimethylpyridon verwandeln, ein grosser Theil wird völlig zersetzt. Die Umwandelung vollzieht sich durch wiederholtes Eindampfen mit wässrigem Ammoniak, besser durch Lösen des Dibromdimethylpyrons in bei 0° gesättigtem, alkoholischem Ammoniak oder Lösen in absolutem Alkohol und Einleiten von Ammoniakgas. Man erhält eine klare, braune Lösung, aus der sich selbst bei mehrstündigem Stehen nichts abscheidet. Treibt man aber das überschüssige Ammoniak durch gelinde Wärme aus, so sondert sich das Pyridon in weissen, glitzernden Flittern ab. Aus dem Filtrat ist, selbst bei erneuter Ammoniakbehandlung, kaum noch etwas mehr davon zu gewinnen. Vermuthlich ist das Pyridon in der klaren Lösung als (lösliche) Ammoniakverbindung, etwa entsprechend der Formel

$$NH\!<\!\begin{array}{l} C(CH_3):CBr \\ C(CH_3):CBr \end{array}\!>\!C\!<\!\begin{array}{l} O.NH_4 \\ NH_2 \end{array},$$

enthalten, die beim Erwärmen in Ammoniak und das Pyridon zerfällt. Das mit Wasser und Alkohol gewaschene Pyridon ist fast unlöslich in Aether, Wasser, Methylalkohol, Benzol und Ligroïn; in siedendem, absolutem Aethylalkohol löst es sich äusserst schwer und krystallisirt

[1]) Giorn. di Science Nat. ed Econ. 25, 207 [1905].

daraus in atlasglänzenden Blättchen, die bei 291° unter Zersetzung schmelzen. Aus 2 g Dibromdimethylpyron waren nur 0.7 g erhältlich. Trotz der Schwerlöslichkeit ist die Verbindung kaum analysenrein zu erhalten, die Werthe stimmen nur angenähert auf die Formel

$$NH\!<\!\begin{matrix}C(CH_3):CBr\\C(CH_3):CBr\end{matrix}\!>\!CO,$$

doch ist ersichtlich, dass durch das Ammoniak kein Brom ausgetauscht worden ist.

0.1285 g Sbst.: 0.1518 g CO_2, 0.0264 g H_2O. — 0.3125 g Sbst.: 14 ccm N (15°, 759.5 mm). — 0.1139 g Sbst.: 0.1496 g AgBr.

$C_7H_7NBr_2O$. Ber. C 29.89, H 2.49, N 4.98, Br 56.94.
Gef. » 32.21, » 2.19, » 5.24, » 55.89.

Monobrom-dimethylpyron lässt sich ähnlich und ebenso unvortheilhaft in sein Pyridon überführen, welches in Wasser und Methylalkohol etwas leichter löslich ist, als die Dibromverbindung. Es zersetzt sich bei 292°.

Verhalten gegen Kalihydrat.

Sind die für die vorstehend beschriebenen Bromderivate des Pyrons und Dimethylpyrons verfochtenen Formeln richtig, so müssten durch Austausch der Bromatome gegen Hydroxylgruppen Oxy-(bezw. Dioxy-) Pyrone entstehen, deren Hydroxyle die 3(β)-Stellung einnehmen. Solche 3-Oxypyrone geben — wie eine Literaturdurchsicht über die bekannten Glieder dieser Gruppe ausnahmslos zeigt — mit Eisenchlorid Rothfärbung, wenn die benachbarte 2(α)-Stellung unbesetzt ist[1]), oder von einer negativen Gruppe (COOH, Halogen)[2]) eingenommen wird, dagegen färben sie sich intensiv blau oder violett, wenn sich positive Gruppen (CH_3, OH) in der 2-Stellung befinden[3]). Diese charakteristische Farbreaction konnte daher als Merkmal dienen, wenn die erwarteten Oxypyrone sich bei einer Umwandelung der Halogenpyrone gebildet hatten, auch wenn sie etwa in Substanz nicht isolirbar waren.

Monobrom-dimethylpyron sollte das von Collie und Tickle[4]) aus Dimethylpyron mit Wasserstoffsuperoxyd dargestellte[3]) Oxydimethylpyron (mit blaurother Eisenchloridreaction) liefern.

Mit zehnfacher Menge 3-procentiger Natronlauge (entsprechend 4 Mol.) übergossen, löste sich die Monobromverbindung (2 g) in der Kälte innerhalb 24 Stunden unter gelinder Braunfärbung auf; in der Lösung war Brom als

[1]) Beispiele: 3-Oxypyron, Komensäure.

[2]) Beispiele: Chlorkomensäure, Meconsäure.

[3]) Beispiele: Maltol, Oxydimethylpyron, Oxykomensäure.

[4]) Journ. chem. Soc. 81, 1004 [1902].

Ion nachweisbar. Durch Ansäuern und Ausäthern erhielt man ein nach Essigsäure riechendes Oel, das mit Wasserdampf behandelt ein essigsäurehaltiges Destillat lieferte, worin sehr geringe Mengen kleiner Kryställchen schwammen, die sich aber mit Eisenchlorid roth färbten. Der Destillationsrückstand gab an Aether ein braunrothes, nicht fest werdendes Oel ab, das noch bromhaltig war und Eisenchlorid braunroth färbte.

Glatter Austausch des Broms lag also nicht vor.

Auch aus Dibrom-dimethylpyron war die bromfreie Dioxyverbindung nicht erhältlich, weder durch Kali oder Natron, noch beim Kochen mit Calciumcarbonat, Magnesia, Natriumäthylat (in Aether). Dagegen resultirte, wenn auch in kleiner Menge, ein Brom-oxy-dimethylpyron[1]), $C_7H_6Br(OH)O_2$.

Dibromdimethylpyron, mit überschüssiger Kalilauge von 20 pCt. oder selbst 40 pCt. übergossen, färbt diese zwar alsbald braun, löst sich aber selbst bei mehrwöchigem Stehen nicht völlig auf. Dazu ist gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade bei 50—60° nöthig, wodurch dem Totalzerfall eines grossen Theiles der Substanz Vorschub geleistet wird. Bei vorsichtigem Ansäuern mit der berechneten Menge Salzsäure unter Kühlung fällt ein flockiger Niederschlag aus. (Das Filtrat desselben giebt an Aether ein Oel ab, das sich beim öfteren Eindampfen mit Wasser in ein braunes, bromhaltiges Harz verwandelt.) Der flockige Niederschlag wird durch Wasserdampf ausserordentlich leicht in Form schöner, weisser Krystallblättchen übergetrieben, die nach dem Umlösen aus Petroläther bei 106° schmelzen.

0.1733 g Sbst.: 0.2436 g CO_2, 0.0518 g H_2O. — 0.1996 g Sbst.: 0.1714 g AgBr.

$C_7H_7BrO_3$. Ber. C 38.35, H 3.19, Br 36.53.
Gef. » 38.34, » 3.32, » 36.54.

Die Substanz ist in den üblichen organischen Solventien leicht löslich, schwer in Wasser und färbt sich mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung tief blauroth; auf Wasserzusatz fallen rothe Flocken aus.

Dasselbe Bromoxydimethylpyron wurde, ebenfalls in geringer Menge, beim Kochen der Dibromverbindung mit Calciumcarbonat und Wasser, sowie mit alkoholischem Natriumäthylat erhalten.

Das übrige, wässrige Destillat giebt starke Jodoformreaction, färbt sich mit Lakmus weinroth, giebt mit Eisenchlorid röthliche Flockenfällung, die sich in Alkohol roth auflöst, mit *p*-Nitrophenylhydrazin gelinde erwärmt einen rothen Niederschlag, der bei 190° schmilzt und sich in Natronlauge mit violetter Farbe löst. Näher untersucht wurde das Destillat nicht.

Ganz indifferent verhält sich Dibromdimethylpyron beim Kochen mit Pyridin, beim Kochen mit Quecksilbercyanid in alkoholischer Lösung, beim Erhitzen mit Kaliumacetat in Alkohol, desgleichen gegenüber feuchtem Silberoxyd (in Aether) und Silbernitrit (selbst bei

[1]) Vergl. die Bemerkungen über die Constitution auf S. 3566.

170°). — Mit Cyankalium in alkoholischer oder wässriger Lösung verschmiert die Substanz völlig. Die Bromatome sind also sehr fest gebunden.

Dibrom-chelidonsäure-diäthylester,

$$COOC_2H_5.C{-}O{-}C.COOC_2H_5$$
$$Br.C{-}CO{-}C.Br.$$

Nach mancherlei vergeblichen Versuchen, die Chelidonsäure oder ihren Diäthylester direct zu bromiren, wurde Acetondioxalester[1]) (19 g) in Brom (100 g) eingetragen und, nach Beendigung der Bromwasserstoffentwickelung, auf dem Wasserbade abgedampft. Der braune, ölige Rückstand wurde in Aether gelöst und durch Schütteln mit Thiosulfat entfärbt. Alsbald scheidet sich ein Theil des gebildeten Dibromchelidonesters, der in Aether nicht sehr leicht löslich ist, aus; der Rest wird durch Eindunsten gewonnen. Aus viel Aether umgelöst, krystallisirt die Verbindung in glänzenden, flächenreichen Krystallen vom Schmp. 126—127°. Ausbeute ca. 15 g (50 pCt. der Theorie).

0.1483 g Sbst.: 0.1806 g CO_2, 0.0364 g H_2O. — 0.1399 g Sbst.: 0.1723 g CO_2, 0.0382 g H_2O. — 0.1778 g Sbst.: 0.1677 g AgBr.

$C_{11}H_{10}Br_2O_6$.	Ber.	C 33.16,	H 2.51,	Br 40.20.
	Gef.	» 33.21, 33.59,	» 2.72, 3.03,	» 40.13.

Der Ester löst sich wenig in kaltem, leicht in siedendem Alkohol. sehr wenig in Chloroform, Benzol und Ligroïn. Er färbt sich nicht mit Eisenchlorid und entfärbt Permanganat nicht. Mit Barytlösung gelinde erwärmt, entsteht eine flockige, gelbbraune Fällung eines Baryumsalzes. Der Ester ist nicht zur Säure verseifbar: mehrstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure lässt ihn grösstentheils unverändert; mit concentrirter Salzsäure erhitzt, zerfällt er unter Oxalsäurebildung; Natriumacetatlösung lässt ihn bei Wasserbadwärme theils unverändert, theils wird Essigsäure gebildet.

Der Ester soll eingehend untersucht werden.

Kiel, Chem. Inst. d. Univ.

---

[1]) Claisen, diese Berichte 24, 111 [1891]; Willstätter u. Pummerer, diese Berichte 37, 3733 [1904].

611. Victor Kadiera: Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Diphenylamin.

[Mittheilung a. d. Techn.-chem. Institut der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 18. October 1905; mitgeth. i. d. Sitzung v. Hrn. F. Ullmann.)

In dem D. R.-P. Nr. 106511[1]) beschreibt die Firma Dahl & Co. in Barmen Producte, die durch Einwirkung von gewöhnlicher oder schwach rauchender Schwefelsäure auf Diphenylamin erhalten worden sind, und zwar soll nach den Angaben genannten Patentes eine schwefelfreie und eine schwefelhaltige Substanz entstehen. Desgleichen erhielten Gnehm und Werdenberg[2]) bei ihren Versuchen, aus Diphenylamin die Diphenylaminmonosulfosäure darzustellen, reichliche Rückstände, welche aus unangegriffenem Diphenylamin und anderen indifferenten Körpern bestanden.

Auf Veranlassung des Hrn. Dr. Fritz Ullmann unternahm ich es, das Dahl'sche Patent nachzuarbeiten und die Constitution der entstehenden Diphenylaminderivate zu bestimmen.

Aus meinen Versuchen geht hervor, dass bei der Behandlung von Diphenylamin mit Schwefelsäure unter geeigneten Bedingungen sich schweflige Säure entwickelt, und die hierbei entstehenden Reactionsproducte gemäss den Angaben von Dahl hauptsächlich aus 2 Substanzen bestehen, die sich mittels Toluol trennen lassen. Der in Toluol leicht lösliche Antheil erwies sich bei der näheren Untersuchung als Diphenyl-benzidin. Der unlösliche Antheil ist ein schwefelhaltiges Derivat des Diphenylbenzidins und zwar Diphenyl-benzidinsulfon. Die Schwefelsäure hat also oxydirend auf Diphenylamin gewirkt, genau wie dies seinerzeit Michler[3]) bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Dimethylanilin nachgewiesen hat.

$$2 C_6H_5.NH.C_6H_5 + O = C_6H_5.NH.C_6H_4.C_6H_4.NH.C_6H_5 + H_2O.$$

Um die Constitution des schwefelfreien Products nachzuweisen, habe ich dasselbe synthetisch dargestellt. Ich ging vom Benzidin aus und condensirte dasselbe mittels *o*-Chlorbenzoësäure unter Verwendung von Kupfer als Katalysator[4]). Die so gewonnene Diphenylbenzidindicarbonsäure (Formel II) spaltet beim Erhitzen Kohlensäure ab und liefert hierbei Diphenylbenzidin (Formel III), das in allen seinen

---

[1]) Friedländer, Fortschr. d. Theerf. 5, 434.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 43, 1028 [1899].

[3]) Diese Berichte **12**, 1171 [1879]; **17**, 115 [1884].

[4]) Vergl. F. Ullmann, diese Berichte **36**, 2383 [1903].

Eigenschaften mit der aus Diphenylamin erhaltenen Substanz völlig identisch ist.

$$\overset{\text{I.}}{\begin{array}{l} C_6H_4.NH_2 \\ \vert \\ C_6H_4.NH_2 \end{array}} \rightarrow \overset{\text{II.}}{\begin{array}{l} C_6H_4.NH.C_6H_4.COOH \\ \vert \\ C_6H_4.NH.C_6H_4.COOH \end{array}} \rightarrow \overset{\text{III.}}{\begin{array}{l} C_6H_4.NH.C_6H_5 \\ \vert \\ C_6H_4.NH.C_6H_5 \end{array}}.$$

Der als Nebenproduct auftretende schwefelhaltige Körper zeigt genau dieselben Reactionen wie das Diphenylbenzidin. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmen vorzüglich auf Diphenylbenzidinsulfon. Dasselbe dürfte durch weitere Einwirkung von Schwefelsäure auf Diphenylbenzidin entstanden sein, genau wie aus Benzidin durch Behandlung mit Schwefelsäure unter geeigneten Bedingungen Benzidinsulfon entsteht[1]).

Experimenteller Theil.

20 g Diphenylamin wurden mit 20 g concentrirter Schwefelsäure und 60 g rauchender Schwefelsäure (20 pCt. Schwefelsäureanhydrid) versetzt und während 12—15 Stunden auf 80° unter öfterem Umschütteln erhitzt. Die dunkelolivgrüne, schwer flüssige Masse wurde auf Eis gegossen, mit Wasser aufgekocht und abgesaugt. Hierbei blieb das Reactionsproduct in Form einer schwach gelb gefärbten, bröckligen Masse zurück. Dieselbe wurde mit ammoniakhaltigem Wasser in der Wärme behandelt, um entstandene Diphenylaminsulfosäuren zu entfernen, abgesaugt und mit Alkohol gewaschen, um noch etwas unverändertes Diphenylamin zu beseitigen und bei 110° getrocknet. Der Trockenrückstand (15 g) wurde mit viel Toluol längere Zeit gekocht, wodurch das Diphenylbenzidin in Lösung ging, während das Sulfon ungelöst zurückblieb. Die etwas gelb gefärbte, stark blau fluorescirende Toluollösung wurde stark eingeengt. Beim Erkalten schied sich das Diphenylbenzidin in weissen Blättchen aus (7.5 g). Es schmilzt bei 242° (corr.), ist in siedendem Toluol und Essigsäure leicht, in Alkohol, Aceton und Benzol schwer löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper in der Kälte farblos, bei starkem Erhitzen geht die farblose Lösung durch intensives Blau in schmutziges Rothviolett über. Beim Erkalten kommt die blaue Farbe wieder. Auf Zusatz von einem Körnchen Salpeter zur schwefelsauren Lösung tritt sofort intensive Blaufärbung ein. Die hellgelbe, essigsaure Lösung wird auf Zusatz von Kaliumbichromat sogleich tiefblau, auf Zusatz von Ferrichlorid grünlichgelb gefärbt.

---

[1]) Diese Berichte 22, 2467 [1889].

0.1227 g Sbst.: 0.3840 g CO_2, 0.0673 g H_2O. — 0.1700 g Sbst.: 12.1 ccm N (19°, 768 mm).

$C_{24}H_{20}N_2$. Ber. C 85.71, H 5.95, N 8.33.
Gef. » 85.35, » 6.09, » 8.29.

Um die Bedingungen zu finden, unter welchen die besten Ausbeuten an Diphenylbenzidin erhalten werden, liess ich die Schwefelsäure bei Temperaturen von 70°, 80°, 90° und 110° unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen auf Diphenylamin einwirken. Die Resultate gestalteten sich folgendermaassen:

Diphenylamin	20 g	ergaben	bei 70°	Trockenrückstand	16 g,	Diphenylbenzidin	7 g.
»	20 »	»	» 80°	»	15 »	»	7.5 »
»	20 »	»	» 90°	»	16 »	»	5 »
»	20 »	»	» 110°	»	18 »	»	2.5 »

Wie man sieht, wird bei 80° die beste Ausbeute an Diphenylbenzidin erzielt (37.5 pCt. vom Ausgangsmaterial).

Diphenyl-benzidin-dicarbonsäure,

$$\begin{matrix} C_6H_4.NH.C_6H_4.COOH \\ | \\ C_6H_4.NH.C_6H_4.COOH \end{matrix}.$$

2 Mol. *o*-Chlorbenzoësäure (5 g), 1 Mol. Benzidin (3 g) und 2 Mol. Kaliumcarbonat (4.5 g) wurden in 20 ccm Amylalkohol gelöst, zum Sieden erwärmt und mit 0.1 g Naturkupfer C am Rückflusskühler 2 Stunden lang im Kochen erhalten. Erst auf Zusatz des Kupfers trat die Reaction deutlich ein, die Flüssigkeit färbte sich zunächst braun, schliesslich grün unter Ausscheidung von Kaliumchlorid.

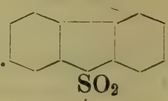
Hiernach wurden mit Wasserdampf die flüchtigen Bestandtheile entfernt, die Flüssigkeit filtrirt und aus dem Filtrat die freie Säure mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Diese wurde bei 110° getrocknet (6 g) und aus viel siedendem Alkohol umkrystallisirt. Hierbei erhielt ich die Säure (5 g) als ein feines, gelbgrünes Pulver. Dasselbe schmilzt unter Zersetzung bei 278° (corr.), löst sich leicht in Essigsäure und Pyridin, schwer in siedendem Alkohol und Aceton; in Aether und Benzol ist die Säure unlöslich.

0.1230 g Sbst.: 0.3318 g CO_2, 0.0541 g H_2O. — 0.1940 g Sbst.: 11.5 ccm N (24°, 759 mm).

$C_{26}H_{20}N_2O_4$. Ber. C 73.59, H 4.71, N 6.60.
Gef. » 73.56, » 4.88, » 6.67.

Erhitzt man die so dargestellte Säure über ihren Schmelzpunkt auf 285°, so entwickelt sich Kohlensäure und die Masse färbt sich dunkel. Der schwarze Rückstand wurde aus Toluol umkrystallisirt. Hierbei erhielt ich eine Substanz, welche im Schmelzpunkt und allen ihren Eigenschaften völlig identisch war mit dem aus Diphenylamin durch Einwirkung von Schwefelsäure erhaltenen Diphenylbenzidin.

Beim Vermischen beider Substanzen tritt keine Schmelzpunktsdepression ein.

Diphenyl-benzidinsulfon, $C_6H_5.NH.$  $.NH.C_6H_5$.

Der nach dem Behandeln mit Toluol zurückbleibende Rückstand lässt sich aus Amylalkohol umkrystallisiren. Auf diese Weise erhielt ich ein gelbbraunes Pulver, das bis 300° nicht schmilzt, in Amylalkohol und Anilin mit schwachblauer Fluorescenz löslich ist, in Alkohol, Aether, Benzol und anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln jedoch so gut wie unlöslich ist. In kalter, concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit schwachgrüner Farbe, welche bei starkem Erhitzen durch ein intensives Blau in ein schmutziges Graublau übergeht, das auch beim Erkalten bestehen bleibt. Gegen Kaliumbichromat, sowie Salpeter und Ferrichlorid zeigt die schwefelsaure, beziehungsweise essigsaure Lösung das gleiche Verhalten wie das Diphenylbenzidin.

0.1084 g Sbst.: 0.2870 g CO_2, 0.0454 g H_2O. — 0.1988 g Sbst.: 12 ccm N (25°, 760 mm). — 0.3440 g Sbst.: 0.2025 g $BaSO_4$.

$C_{24}H_{18}N_2O_2S$. Ber. C 72.36, H 4.52, N 7.03, S 8.04.

Gef. » 72.20, » 5.02, » 6.81, » 8.10.

---

612. E. H. Riesenfeld: Die Zersetzung der Chromsäure durch Wasserstoffsuperoxyd.

(Nach Versuchen der HHrn. Kutsch und Ohl.)

[Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium (philosophische Abtheilung) Freiburg i. Br.]

(Eingeg. am 18. Oct. 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. H. Grossmann.)

Fügt man zu einer sauren Chromsäurelösung wenige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd, so wird die Chromsäure direct zu Chromoxydsalz reducirt. Es ist hierbei keine Spur einer Blaufärbung zu beobachten, die rothgelbe Färbung der Lösung wird nur, während lebhafte Sauerstoffentwickelung erfolgt, vorübergehend dunkler.

Anders verläuft die Reaction, wenn man umgekehrt wenige Tropfen einer Chromsäurelösung zu einer sauren Lösung von Wasserstoffsuperoxyd hinzugiebt. Dabei entsteht zunächst eine intensive Blaufärbung, die dann unter Sauerstoffentwickelung in die grüne Farbe der Chromoxyde übergeht. Dass die bei beiden Reactionen frei werdenden Sauerstoffmengen nicht gleich sind, hatte schon Berthelot[1]) beob-

[1]) Compt. rend. 108, 25 [1889].

achtet. Er liess einmal aus einer Bürette Wasserstoffsuperoxydlösung von bekanntem Gehalte in eine abgemessene Menge Chromsäurelösung einfliessen, sodass während des grössten Theiles des Versuches ein Ueberschuss von Chromsäure vorhanden war, und bestimmte die bis zur völligen Zersetzung der Chromsäure verbrauchte Menge Wasserstoffsuperoxyd. So fand er, dass die Reaction entsprechend der Gleichung:

$$2CrO_3 + 3H_2O_2 = Cr_2O_3 + 3H_2O + 3O_2$$

verlief, dass also 1 Atom Chrom 3 Atome Sauerstoff in Freiheit setzte.

Anders aber, wenn er Chromsäure in Wasserstoffsuperoxydlösung einfliessen liess bis zur völligen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes. Die aus der verbrauchten Menge Chromsäure freigewordene Sauerstoffmenge verhält sich zu der aus dem Wasserstoffsuperoxyd entwickelten wie 1 : 1.66; also etwa wie 3 : 5. Da nun 2 Mole Chromsäure drei Sauerstoff und 1 Mol Wasserstoffsuperoxyd 1 Sauerstoff zu liefern vermögen, so kommen demnach auf 2 Mole Chromsäure 5 Mole Wasserstoffsuperoxyd. Der Vorgang verläuft also nach der Formel:

$$Cr_2O_6 + H_2O_2 = Cr_2O_7 + H_2O$$
$$Cr_2O_7 + 4H_2O_2 = Cr_2O_3 + 4H_2O + 4O_2.$$

Aus diesen Gleichungen schloss er, dass das die Blaufärbung verursachende Zwischenproduct sich analog der von ihm einige Jahre vorher gefundenen Ueberschwefelsäure[1]) von einem Anhydrid Cr_2O_7 ableite.

Wie Berthelot selbst angiebt, war das Ende der Reaction in beiden Fällen sehr schwer zu erkennen. Ferner lässt sich gegen die Berthelot'sche Versuchsanordnung der Einwand erheben, dass zwar während des ersten Theils der Reaction jedesmal der eine Stoff überwog, gegen Ende derselben aber der einfallende Tropfen bedeutend concentrirter als die Lösung war, sodass dann umgekehrt ein nicht gewünschter Ueberschuss des anderen Stoffes herrschte.

Durch gasvolumetrische Messung kam Baumann[2]) zu dem gleichen Ergebnisse wie Berthelot. Die späteren Forscher haben dann stets den gleichen Fehler begangen, dass sie ohne einen bestimmten Ueberschuss einer der reagirenden Substanzen arbeiteten, und dadurch undefinirte Zwischenwerthe erhielten. So fand Marchlewski[3]), dass immer weniger als 4 Atome Sauerstoff für 1 Chrom in Freiheit gesetzt werden, und Bach[4]) beobachtete, dass 1 Chrom genau $3^1/_2$ Atome Sauerstoff entwickelt, weshalb er zur Erklärung

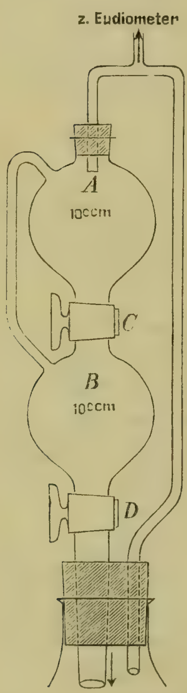
---

[1]) Compt. rend. 86, 20 [1878].
[2]) Zeitschr. für angew. Chem. 1891, 135.
[3]) Zeitschr. für angew. Chem. 1891, 392.
[4]) Diese Berichte 35, 872 [1902].

dieser Erscheinung ein höheres Oxyd des Wasserstoffsuperoxyds annehmen zu müssen glaubte.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, dass ein je grösserer Ueberschuss an Wasserstoffsuperoxyd angewandt wurde, um so grösser auch die gefundene Sauerstoffmenge war. Da auch bei Berthelot's Versuchen nicht während des ganzen Reactionsverlaufes für einen Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd gesorgt war, so war vorauszusehen, dass durch geeignete Verbesserung die gewonnene Sauerstoffmenge noch vergrössert werden konnte.

Die folgenden Versuche gaben das erwartete Resultat. Der bei der Reaction entwickelte Sauerstoff wurde gasvolumetrisch gemessen. Hierzu diente der schon früher benutzte Zersetzungsapparat[1]). Je nach der erwarteten Sauerstoffmenge wurde eine 10 oder 50 ccm fassende Messröhre benutzt. Die erste gestattete eine Volumänderung von $^1/_{20}$ ccm, die zweite eine solche von $^1/_5$ ccm gerade noch abzulesen. Als Sperrflüssigkeit diente mit Sauerstoff bei der betreffenden Temperatur gesättigtes Wasser. Das Constanthalten der Temperatur war dadurch erschwert, dass bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Chromsäure eine erhebliche Wärmemenge frei wurde. Doch gelang es, durch energisches Rühren und durch ständigen Zufluss kühleren Wassers zu verhindern, dass während eines Versuches Temperaturschwankungen von mehr als 0.02° auftraten.



Um die eine Flüssigkeit zur zweiten tropfenweise zugeben zu können, wurde auf das Zersetzungsgefäss der abgebildete Tropftrichter (siehe Figur) aufgesetzt. In den unteren Behälter *B* kamen 10 ccm Chromsäure- resp. Wasserstoffsuperoxyd-Lösung, die bei Oeffnung des Hahnes *D*, während Hahn *C* geschlossen blieb, tropfenweise zu der im Erlenmeyer-Kolben im Ueberschusse befindlichen zweiten reagirenden Substanz zuflossen. In das obere Gefäss *A* wurden 10 ccm destillirtes Wasser gefüllt, die nach dem Einfliessen des Inhaltes des unteren Tropftrichters dazu dienten, etwa hängen gebliebene Tröpfchen aus diesem in den Erlenmeyer-Kolben zu spülen.

Bei allen Versuchen mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd wurde das Zersetzungsgefäss innen mit Paraffin überzogen, da selbst verdünntes Wasser-

[1]) Diese Berichte 38, 1885 [1905].

stoffsuperoxyd in Berührung mit Glaswänden beim Schütteln sich leicht zersetzt. Zu diesem Zwecke wurden die Gefässe mit geschmolzenem Paraffin, wie solches zum Ueberziehen von Merck'schen Perhydrolflaschen verwendet wird, gefüllt und in kaltes Wasser getaucht, bis hinreichend festes Paraffin sich an den Wänden abgeschieden hatte, der noch flüssige Theil wurde dann ausgegossen. Wie wir uns durch besondere Versuche überzeugten, zeigte in derartigen Gefässen während der kurzen Zeitdauer der Versuche (10—30 Minuten) selbst 30-proc. Wasserstoffsuperoxyd auch bei starkem Schütteln keine Zersetzung.

Zersetzung bei einem Ueberschusse von Chromsäure.

In das Zersetzungsgefäss wurde eine abgemessene Menge Chromsäurelösung, in den Tropftrichter eine genau bekannte Anzahl Cubikcentimeter Wasserstoffsuperoxydlösung, deren Gehalt durch Titration mit Kaliumpermanganat ermittelt war, eingefüllt. Unter beständigem, regelmässigem Schütteln des Apparates durch einen Elektromotor tropfte das Wasserstoffsuperoxyd im Verlaufe von 3—5 Minuten in die Chromsäurelösung. Um einen sehr grossen Ueberschuss von Chromsäure zu haben, benutzte man anfangs möglichst concentrirte Lösungen. Doch zeigte sich, dass die entwickelte Sauerstoffmenge weit hinter der theoretisch berechneten zurückblieb, da in der concentrirten, dickflüssigen Lösung wahrscheinlich starke Uebersättigungserscheinungen auftraten. Zu den endgültigen Versuchen wurde daher stets ein Gemisch von 0.1-*n*. Kaliumbichromat und 10-procentiger Schwefelsäure verwendet, und darauf gesehen, dass ein 2—3 facher Ueberschuss von Chromsäure vorhanden war. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Zersetzung bei einem Ueberschuss von Chromsäure.

H_2O_2 ccm	Diese verbrauchten 0.1019-*n*. $KMnO_4$ ccm	0.1-*n*. $K_2Cr_2O_7$ ccm	10-procentige H_2SO_4 ccm	Barometer auf 0° reducirt	Temperatur Grad	O_2 gefunden ccm	O_2 reducirt auf 0° und 760 mm Hg ccm	1 Atom Cr entspricht Atomen O
5	17.55	50	5	738.4	13.52	21.4	19.50	2.92
5	17.55	50	5	738.4	13.62	20.4	18.61	2.79
5	17.55	50	5	738.3	13.76	21.4	19.47	2.92
5	17.55	50	5	738.3	13.86	21.4	19.47	2.92
5	17.55	50	5	738.4	13.55	21.3	19.41	2.91
10	5.42	10	10	740.9	17.24	6.60	5.93	2.93
10	5.42	10	10	740.9	17.34	6.45	5.79	2.86
10	5.42	10	10	740.5	17.40	6.50	5.84	2.89
10	5.42	10	10	739.8	18.26	6.45	5.76	2.85

Bei diesen Versuchen wurde die ganze zugesetzte Wasserstoffsuperoxyd-Menge verbraucht. Der darin verfügbare Sauerstoff beträgt etwa die Hälfte der gefundenen Menge. Somit stammt die andere Hälfte aus der Chromsäure. Es treten also stets 1 Atom Sauerstoff aus dem Wasserstoffsuperoxyd und 1 Atom Sauerstoff aus der Chromsäure zu einem Molekül Sauerstoff zusammen; demnach können wir aus den Versuchsdaten, wie es in der letzten Spalte obiger Tabelle geschehen ist, die für 1 Atom Chrom entwickelten Atome Sauerstoff bestimmen. Da es unmöglich ist, dass auch beim langsamen Eintropfen von verdünntem Wasserstoffsuperoxyd in der Chromatlösung überall ein Ueberschuss von Chromsäure vorhanden ist, sondern an der Eintropfstelle selbst, wenn auch in einem ganz kleinen Bezirk, immer ein Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd herrschen muss, so war zu erwarten, dass in den Versuchen etwas mehr als 3 Atome Chrom für 1 Atom Sauerstoff in Freiheit gesetzt werden. Wie wir sehen, wurde aber die entwickelte Sauerstoffmenge stets kleiner gefunden, als der Theorie entspricht, im Mittel für 1 Atom Chrom 2.89 Atome Sauerstoff. Diese Abweichung rührt wahrscheinlich daher, dass trotz heftigen Schüttelns etwas Sauerstoff gelöst blieb. Da das Sättigen aller zur Reaction verwandter Flüssigkeiten mit Sauerstoff diese Differenz nicht verkleinern konnte, so handelt es sich hier offenbar um eine sehr schwer aufzuhebende Uebersättigungserscheinung. Durch diese Versuche wird also bestätigt, dass bei einem Ueberschuss von Chromsäure ihre Zersetzung durch Wasserstoffsuperoxyd, ähnlich wie etwa die von Kaliumpermanganat, nach der empirischen Formel verläuft:

$$2\,CrO_3 + 3\,H_2O_2 = Cr_2O_3 + 3\,H_2O + 3\,O_2.$$

Zersetzung bei einem Ueberschusse von Wasserstoffsuperoxyd.

Auch bei diesen Versuchen gaben concentrirte Lösungen sehr wenig unter einander übereinstimmende Resultate. Die einzelnen Werthe wichen bis zu 20 pCt. von einander ab. Daher wurde schliesslich eine nur 0.01-*n*. Kaliumbichromatlösung verwandt, die durch Abwägen der berechneten Menge reinsten Kaliumbichromats erhalten wurde. 10 ccm dieser Lösung wurden in den Tropftrichter gefüllt; im Zersetzungsgefäss befand sich eine Mischung von Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd ungefähr bekannten Gehaltes. Die beim Eintropfen des Bichromats in diese Lösung eintretende Blaufärbung verschwand erst nach etwa 20 Minuten. Erst dann blieb natürlich das entwickelte Gasvolumen constant. Tabelle 2 enthält die Zusammenstellung der Ergebnisse.

Tabelle 2. Zersetzung bei einem Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd.

0.01-*n*. $K_2Cr_2O_7$	H_2O_2		Ueberschuss an H_2O_2	10-procentige H_2SO_4	Barometer auf 0^0 reducirt	Temperatur	O_2	O_2 reducirt auf 0^0 und 760 mm Hg	1 Atom Cr entspricht Atomen O_2
ccm	pCt.	ccm		ccm		Grad	ccm		
10	0.3	10	8-fach	10	742.0	15.90	1.80	1.63	4.37
10	0.3	10	8 »	10	741.7	16.94	1.80	1.62	4.35
10	3	10	80 »	5	732.4	13.78	2.00	1.80	4.88
10	3	10	80 »	5	732.3	14.02	2.05	1.85	4.97
10	3	10	80 »	5	735.4	13.22	1.90	1.73	4.65
10	3	10	80 »	10	735.3	14.27	1.95	1.76	4.73
10	3	10	80 »	10	735.2	14.34	1.95	1.76	4.73
10	3	10	80 »	10	735.2	14.72	1.80	1.62	4.35
10	3	10	80 »	10	742.1	15.74	1.70	1.54	4.14
10	30	5	400 »	10	742.0	15.86	1.70	1.54	4.14
10	30	7.5	600 »	10	742.1	15.72	1.80	1.63	4.37

Hoben sich bei der ersten Versuchsreihe die beiden Fehlerquellen einigermaassen auf, indem die Uebersättigung der Lösung an Sauerstoff den gewonnenen Werth verkleinerte, ein unerwünschter, aber unvermeidlicher Ueberschuss der anderen Reactionscomponente in einer kleinen Zone der Flüssigkeit ihn aber zu vergrössern strebte, so wirken hier beide Fehlerquellen nach derselben Seite und verkleinern den gewonnenen Werth.

Der wahre Werth dürfte also um wenige Procente höher als der beobachtete Mittelwerth 4.51 liegen. Die Abweichungen der einzelnen Versuchsergebnisse vom Mittelwerthe erscheinen auch hier gering, wenn man bedenkt, dass der Ueberschuss an Wasserstoffsuperoxyd vom 8-fachen bis zum 600-fachen des theoretischen Werthes variirt wurde.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass bei der Einwirkung von Chromsäure auf überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd für 1 Atom Chrom bis 5 Atome Sauerstoff in Freiheit gesetzt werden können.

Für diese Reaction lassen sich zwei Umsetzungsgleichungen aufstellen.

Nehmen wir an, dass das gebildete Zwischenproduct mit weiteren Mengen Wasserstoffsuperoxyd in der gleichen Weise zerfällt wie die Chromsäure, dass also ein Atom Sauerstoff aus dem Wasserstoffsuperoxyd und ein Atom Sauerstoff aus dem Zwischenproducte zu molekularem Sauerstoff zusammentreten, so erhalten wir folgendes Gleichungssystem:

1. $2CrO_3 + 2H_2O_2 = 2CrO_4 + 2H_2O$

$$2CrO_4 + 5H_2O_2 = Cr_2O_3 + 5H_2O + 5O_2.$$

Zerfällt aber das Zwischenproduct auch bei Gegenwart eines Ueberschusses von Wasserstoffsuperoxyd zu Chromoxyd, ohne mit dem Wasserstoffsuperoxyd in Reaction zu treten, so müssen wir folgenden Reactionsverlauf annehmen:

$$2.\quad 2\,CrO_3 + 7\,H_2O_2 = Cr_2O_{13} + 7\,H_2O$$
$$Cr_2O_{13} = Cr_2O_3 + 5\,O_2.$$

Die Entscheidung, welche von diesen beiden Gleichungen den Thatsachen entspricht, liess sich leicht erbringen, indem man die Zersetzung des Zwischenproductes bei einem Ueberschusse von Wasserstoffsuperoxyd untersuchte. Und das war nunmehr möglich, da sowohl Derivate von CrO_4[1]) wie von Cr_2O_{13}[2]) leicht in krystallisirtem Zustande dargestellt werden können.

Zersetzung der Ueberchromsäuren mit Wasserstoffsuperoxyd.

Die bei der Zersetzung überchromsaurer Salze in saurer Lösung entwickelte Sauerstoffmenge wurde volumetrisch gemessen und mit dem Sauerstoffquantum verglichen, das bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Wasserstoffsuperoxyd durch die gleiche Salzmenge entbunden wurde. Erfolgte die Zersetzung überchromsaurer Salze im zweiten Falle unter Mitwirkung des Wasserstoffsuperoxyds, so musste dann die doppelte Menge Sauerstoff in Freiheit gesetzt werden. Diese Versuche wurden in demselben Zersetzungsapparat und in der gleichen Weise wie die Sauerstoffbestimmungen der überchromsauren Salze ausgeführt.

1. K_3CrO_8.

Substanz g	Zersetzungsgefäss 10-proc. H_2SO_4 ccm	H_2O_2 ccm	H_2O_2 pCt.	O_2 ccm	red. Bar.	Temp.	O_2 pCt.
0.1123	20	—	—	21.65	735.4	14.3	24.9
0.1158	10	20	3	21.03	733.8	14.3	23.4
0.1238	10	15	30	22.70	734.1	15.6	23.5
0.1431	10	15	30	23.25	735.5	14.8	21.0
			2. $CrO_4.3NH_3$				
0.0490	20	—	—	5.20	735.0	21.43	13.2
0.1423	10	15	30	20.30	665.2[3])	15.38	16.5
0.0718	10	15	30	6.10	730.5	13.38	11.0

[1]) Wiede, diese Berichte 30, 2178 [1897].

[2]) Riesenfeld, diese Berichte 38, 1885 [1905].

[3]) Bei diesem Versuche musste, da die Theilung des Volumometers erst bei 20.00 begann, das Volumen bei Unterdruck abgelesen werden. Es ist daher hier nicht der wahre Barometerstand, sondern der im Zersetzungsgefässe herrschende Druck angegeben.

Dass die bei der Zersetzung von $CrO_4.3NH_3$ entwickelte Sauerstoffmengen stark von einander abweichen, rührte daher, dass hierbei nicht aller Sauerstoff gasförmig entweicht, sondern sich in der Lösung neben Chromoxydsalz wechselnde Mengen von Wasserstoffsuperoxyd bilden.

Wie wir aus diesen Versuchen sehen, ist die entbundene Sauerstoffmenge annähernd dieselbe, gleichgültig ob die Zersetzung des überchromsauren Salzes in saurer Lösung, in einer Lösung von 3-procentigem oder von 30-procentigem Wasserstoffsuperoxyd erfolgt. Das Wasserstoffsuperoxyd betheiligt sich also garnicht an der Reaction. Damit ist nun auch erwiesen, dass das zweite der von uns aufgestellten Reactionsschemata richtig ist.

Es bildet sich also bei der Zersetzung der Chromsäure durch einen Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd hauptsächlich eine Ueberchromsäure der Formel H_3CrO_8.

Diese ruft, wie man bei der Auflösung ihrer Salze in Säuren direct beobachten kann, intensive Blaufärbung der Lösung hervor. Bei ihrer Reduction zu Chromoxydsalz werden alsdann für 1 Atom Chrom 5 Atome Sauerstoff in Freiheit gesetzt.

Da die experimentell gefundene Sauerstoffmenge stets etwas kleiner als 5 Atome Sauerstoff für 1 Atom Chrom war, so ist es möglich, dass sich neben der Ueberchromsäure H_3CrO_8 eine sauerstoffärmere Ueberchromsäure bildet. So könnte sich etwa, wenn auch in sehr geringer Menge, die Ueberchromsäure der Formel H_3CrO_7 bilden, die bei ihrer Zersetzung zu Chromoxydsalz für 1 Atom Chrom 4 Atome Sauerstoff abgiebt. Auch diese Säure ist, wie ihre Salze, intensiv blau gefärbt, ihr Kalium- und Ammonium-Salz wurde in krystallisirter Form erhalten. Die Ueberchromsäure der Formel $HCrO_5$ und das Anhydrid CrO_4 aber, denen ja ebenfalls noch die Eigenschaft zukommt, eine ätherische Lösung blau zu färben, können sich nur in einer praktisch völlig zu vernachlässigenden Menge bilden, denn bei ihrer Reduction zu Chromoxydsalz werden pro Atom Chrom nur 3 bezw. $2^1/_2$ Atome Sauerstoff in Freiheit gesetzt.

Damit ist die Frage entschieden, welche von den höheren Oxydationsproducten des Chroms, die sich sämmtlich mit blauer Farbe in Aether zu lösen vermögen, bei der Einwirkung von Chromsäure auf einen Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd hauptsächlich entsteht, und so der Reactionsverlauf dieser Umsetzung nunmehr geklärt.

In saurer Lösung erfolgt bei einem Ueberschuss von Chromsäure eine directe Reduction zu Chromoxyd, indem je 1 Atom Sauerstoff aus der Chromsäure und 1 Atom aus dem Wasserstoffsuperoxyd

zu molekularem Sauerstoff zusammentreten. Die Gleichung der Umsetzung, die natürlich über den Reactionsverlauf nichts aussagt[1]), lautet:

$$Cr_2O_7'' + 3H_2O_2 + 8H^{\cdot} = 2Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 7H_2O + 3O_2.$$

Bei einem Ueberschusse von Wasserstoffsuperoxyd hingegen bildet sich erst ein blau gefärbtes Zwischenproduct der Formel H_3CrO_8, das dann unter Sauerstoffentwickelung in Chromoxydsalz zerfällt; die Reaction verläuft also in mindestens 2 Stufen:

$$\text{I.}\quad Cr_2O_7'' + 7H_2O_2 + 8H^{\cdot} = 2CrO_8''' + 12H^{\cdot} + 5H_2O.$$

$$\text{II.}\quad 2CrO_8''' + 12H^{\cdot} = 2Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 6H_2O + 5O_2.$$

Analog zu dieser Umsetzung kann man annehmen, dass in alkalischer Lösung sich zunächst die Salze der Ueberchromsäure H_3CrO_8 bilden. In der That wurde ja das entsprechende Natrium-, Kalium- und Ammonium-Salz durch directe Oxydation von alkalischer Chromatlösung durch verdünntes Wasserstoffsuperoxyd dargestellt. Diese Salze sind in verdünnter, wässriger Lösung gelb bis gelbbraun gefärbt und zersetzen sich in alkalischer Lösung unter erheblicher Wärmeentwickelung zu Chromat. Sorgt man nicht, wie es bei der Darstellung dieser Salze geschieht, für ausreichende Kühlung, so wird keine Abscheidung der überchromsauren Salze stattfinden, sondern das gebildete Salz wird sich, ehe es eine erhebliche Concentration erreicht hat, spontan wieder zu Chromat zersetzen, entsprechend den Gleichungen

$$2CrO_4'' + 7H_2O_2 + 2OH' = 2CrO_8''' + 8H_2O$$

$$2CrO_8''' + H_2O = 2CrO_4'' + 2OH' + 3^1/_2O_2.$$

So wird die anfänglich vorhandene Chromatmenge immer wieder regenerirt, bis alles Wasserstoffsuperoxyd zersetzt ist. Eine kleine Menge Chromat kann mithin grosse Mengen Wasserstoffsuperoxyd zersetzen, ohne dass eine Spur des anfänglich vorhandenen Chromats nach Beendigung der Reaction verbraucht ist. Das Chromat verhält sich also bei dieser Reaction, wie Berthelot auffand, als ein typischer »Katalysator«.

---

[1]) Nimmt man auch bei dieser Reaction die Bildung eines Zwischenproductes an, so müssten nach obiger Gleichung Salze der Ueberchromsäure $HCrO_5$ entstehen. Anorganische Salze dieser Säure sind bisher nicht dargestellt; die organischen Salze sind blau gefärbt, während bei dieser Reaction, wie oben ausdrücklich betont wurde, keine Blaufärbung beobachtet werden konnte. Eher könnte man annehmen, dass sich Derivate des Chromsäureanhydrids bilden. $CrO_4.3NH_3$ liefert bei seiner Reduction zu Chromoxydsalz Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxyd. Letzteres könnte mit einer neuen Menge Chromsäure reagiren. Dann würden mehr als $2^1/_2$ Atome Sauerstoff für 1 Atom Chrom entwickelt, was mit obiger Beobachtung (2.89 Atome Sauerstoff für 1 Atom Chrom) übereinstimmt.

613. St. v. Kostanecki und S. Nitkowski: Zur Synthese des Fisetins.

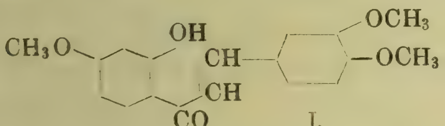
(Eingegangen am 18. October 1905.)

Bei der Synthese des Fisetins sind seiner Zeit Kostanecki, Lampe und Tambor[1]) vom Resacetophenonmonoäthyläther ausgegangen, da früher die partielle Alkylirung des Resacetophenons besser mittels Aethylbromid als mittels Methyljodid ausführbar war. Seitdem wir aber festgestellt haben, dass beim Methyliren des Resacetophenons durch Dimethylsulfat in sehr guter Ausbeute sein Monomethyläther (Paeonol) entsteht, ist es zweckmässig, diesen Aether zum Aufbau des Fisetins zu benutzen.

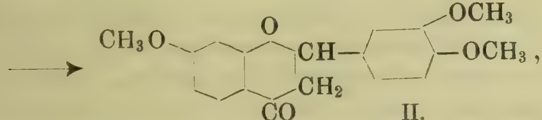
Das durch Paarung des Paeonols mit Veratrumaldehyd entstehende Chalkon, das 2'-Oxy-4'.3.4-trimethoxy-chalkon (I), ist inzwischen nach der Methode von Emilewicz und Kostanecki[2]) von A. G. Perkin[3]) dargestellt worden. Es ist identisch mit dem Trimethyläther des aus der Butea frondosa erhältlichen Buteïns (2'.4'.3.4-Tetraoxy-chalkons). Beim kurzen Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat liefert es eine aus verdünntem Alkohol in hellgelben Nädelchen krystallisirende Acetylverbindung, welche bei 90° schmilzt.

$C_{20}H_{20}O_6$. Ber. C 67.41, H 5.61.
Gef. » 67.14, » 5.91.

Für die Umwandelung des 2'-Oxy-4'.3.4-trimethoxy-chalkons in das gleichfalls von Perkin bereits dargestellte 3.3'.4'-Trimethoxy-flavanon (II):



I.



II.

hat uns folgende Vorschrift gute Dienste geleistet: Eine heisse Lösung von 10 g des in Rede stehenden Chalkons in einem Liter Alkohol wird mit 100 ccm starker Salzsäure versetzt und eine Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt. Alsdann setzt man 75 ccm Salzsäure hinzu

[1]) Diese Berichte 37, 784 [1904]. [2]) Diese Berichte 31, 696 [1898].

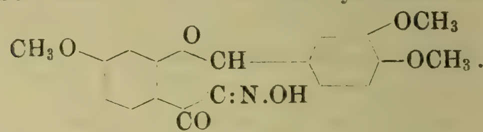
[3]) The colouring principle of the flowers of the Butea frondosa, Journal chem. Soc. 85, 1459 [1904].

und erhitzt wiederum ca. eine Stunde. Beim Zusatz von Wasser zu der erkalteten Lösung scheidet sich ein Niederschlag ab, der aus dem gebildeten Flavanon und dem unangegriffenen Chalkon besteht. Durch vorsichtiges Auslaugen mit Alkohol wird nun das Flavanon in Lösung gebracht, während die Hauptmenge des schwerer löslichen Chalkons ungelöst zurückbleibt.

Zur vollständigen Reinigung wird das rohe 3.3'.4'-Trimethoxy-flavanon aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Man erhält so weisse, zusammengewachsene Tafeln, welche bei 120—121° schmelzen.

$C_{18}H_{18}O_5$. Ber. C 68.78, H 5.73.
Gef. » 68.38, » 6.08.

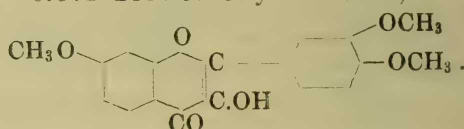
α-Isonitroso-3.3'.4'-trimethoxy-flavanon,



Durch Versetzen einer heissen alkoholischen Lösung des eben beschriebenen Flavanons mit Amylnitrit und starker Salzsäure erhält man das α-Isonitroso-3.3'.4'-trimethoxy-flavanon, welches aus Benzol in fast weissen Nadeln krystallisirt. Es schmilzt bei 183° unter Zersetzung, löst sich in verdünnter Natronlauge mit schwach gelber Farbe und färbt die Kobaltbeize gelb an.

$C_{18}H_{17}NO_6$. Ber. N 4.08. Gef. N 4.3.

3.3'.4'-Trimethoxy-flavonol,



Löst man das α-Isonitroso-3.3'.4'-trimethoxy-flavanon in Eisessig auf, setzt 10-procentige Schwefelsäure hinzu und kocht, so bildet sich unter Abspaltung von Hydroxylamin das 3,3',4'-Trimethoxy-flavonol, welches aus ziemlich viel Alkohol in hellgelben Nadeln vom Schmp. 186° krystallisirt. Seine alkoholische Lösung fluorescirt grünlich.

$C_{18}H_{16}O_6$. Ber. C 65.85, H 4.88.
Gef. » 65.77, » 5.04.

Das 3.3'.4'-Trimethoxy-flavonol liefert beim Erwärmen mit Natronlauge ein schwer lösliches, gelbes Natriumsalz. Es färbt die Thonerdebeize an, indem hellgelbe Färbungen entstehen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe und schwacher, grünlicher Fluorescenz.

Das Acetyl-3.3'.4'-trimethoxy-flavonol,

$C_{15}H_6O_2(OCH_3)_3(O.COCH_3)$,

krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln, welche bei 170° schmelzen.

$C_{20}H_{18}O_7$. Ber. C 64.86, H 4.86.
Gef. » 65.08, » 5.01.

Sowohl das 3.3'.4'-Trimethoxy-flavonol als auch seine Acetylverbindung ergeben beim Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure glatt das Fisetin (3.3'.4'-Trioxy-flavonol), welches nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol völlig rein ist.

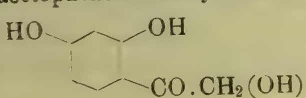
Bern, Universitätslaboratorium.

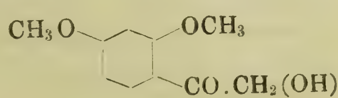
---

614. A. Blom und J. Tambor: Ueber das 3-Methoxy-cumaranon.

(Eingegangen am 18. October 1905.)

Wegen der grossen Bedeutung des Fisetols (α-Oxy-resacetophenons I) und seiner Alkyläther für die Chemie des Brasilins[1]) versuchten wir, die Synthese eines Fisetoldimethyläthers, des α-Oxy-resacetophenondimethyläthers (II),

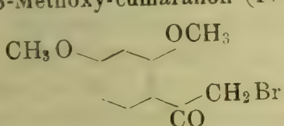
I. 

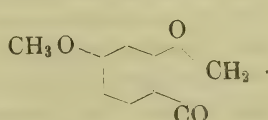
II. 

folgendermaassen auszuführen.

Es sollte durch Einwirkung von Bromacetylbromid auf Resorcindimethyläther der α-Brom-resacetophenondimethyläther (III) dargestellt werden, welcher dann durch Austausch des Bromatoms gegen ein Hydroxyl in den α-Oxy-resacetophenondimethyläther übergeführt werden sollte.

Die Versuche haben gezeigt, dass das Bromacetylbromid im Gegensatz zu dem Chloracetylchlorid auf Resorcindimethyläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid sehr leicht einwirkt. Der erhaltene α-Brom-resacetophenondimethyläther geht aber beim Behandeln mit alkalischen Mitteln nicht in den erwarteten α-Oxy-resacetophenondimethyläther, sondern in Folge einer interessanten Ringschliessung in das 3-Methoxy-cumaranon (IV) über.

III. 

➤ IV. 

[1] Feuerstein und Kostanecki, diese Berichte 32, 1026 [1899].

Die erwähnten Reactionen verlaufen glatt, sodass das 3-Methoxy-cumaranon jetzt leicht zugänglich geworden ist.

α-Brom-resacetophenondimethyläther (Formel III).

Eine Lösung von 45 g Resorcindimethyläther und 45 g Bromacetylbromid in 60 ccm Schwefelkohlenstoff wird allmählich mit 50 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und während 1—2 Stunden bis zur Beendigung der Salzsäureentwickelung auf einem schwach erwärmten Wasserbade digerirt. Das roth gefärbte Reactionsproduct wird nach dem Abgiessen des Schwefelkohlenstoffs unter Eiskühlung mit Salzsäure zersetzt, und das abgeschiedene, roth gefärbte Oel, das in der Kälte rasch erstarrt, öfters aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so farblose, kleine Nädelchen, welche bei 102° schmelzen.

$C_{10}H_{11}BrO_3$. Ber. C 46.40, H 4.24, Br 30.88.
Gef. » 45.95, » 4.54, » 30.96.

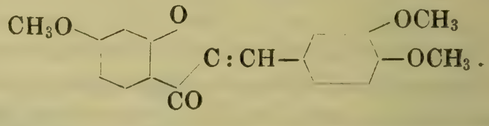
3-Methoxy-cumaranon (Formel IV).

Wird der α-Brom-resacetophenondimethyläther (4 g) in absolutem Alkohol (50 ccm) gelöst und unter Zugabe von essigsaurem Kalium (3.5 g) 2 Stunden unter Rückflusskühlung gekocht, so scheidet sich beim Erkalten der vorher filtrirten Lösung eine Verbindung in gelben Krystallen aus, die aus Alkohol in schönen, hellgelben Nadeln krystallisirt. Die Analyse zeigt, dass bei dieser Reaction das 3-Methoxy-cumaranon entstanden ist.

$C_9H_8O_3$. Ber. C 65.86, H 4.87.
Gef. » 66.07, » 5.15.

Das 3-Methoxy-cumaranon schmilzt bei 125°; seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure fluorescirt nach einigem Stehen hellgrün.

3.3′.4′-Trimethoxy-benzalcumaranon,

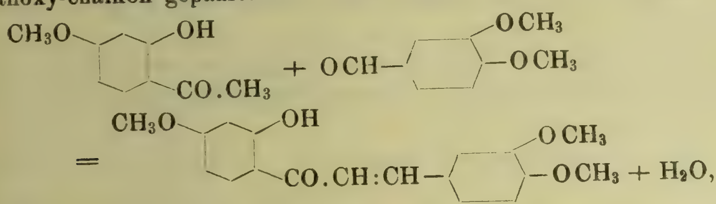


Wie alle Cumaranone lässt sich auch das 3-Methoxy-cumaranon mit Aldehyden zu Oxindogeniden paaren. Näher untersucht haben wir das durch Einwirkung des Veratrumaldehyds entstandene 3.3′.4′-Trimethoxy-benzalcumaranon. Eine Lösung von Veratrumaldehyd (1 g) und 3-Methoxy-cumaranon (1 g) in 10 ccm Alkohol wurde mit 1 ccm 10-procentiger Natronlauge versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Der Niederschlag, dessen Abscheidung durch Wasserzusatz vervollständigt wird, krystallisirt aus viel Alkohol in feinen, seidenglänzenden, hellgelben Nädelchen, die bei 189° schmelzen.

$C_{18}H_{16}O_5$. Ber. C 69.23, H 5.13.
Gef. » 69.21, » 5.28.

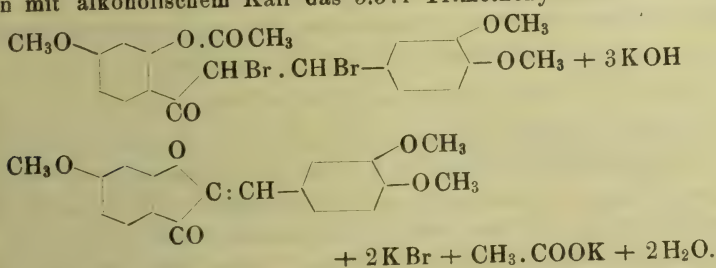
Diese Verbindung ähnelt den früher im hiesigen Laboratorium dargestellten Alkyläthern des 3.3'.4'-Trioxy-benzalcumaranons[1]). Wie diese färbt sie sich beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure dunkelroth und geht mit orangerother Farbe in Lösung. Dass hier in der That der Trimethyläther des 3.3'.4'-Trioxy-benzalcumaranons vorliegt, haben wir durch directen Vergleich mit dem nach der Methode von Emilewicz und Kostanecki dargestellten 3.3'.4'-Trimethoxy-benzalcumaranon bewiesen.

Paeonol wurde mit Veratrumaldehyd zu dem 2'-Oxy-4'.3.4-trimethoxy-chalkon gepaart:



und dieses Chalkon acetylirt und bromirt. Das so erhaltene 2'-Acetoxy-4'.3.4-trimethoxy-chalkondibromid (V) ergab alsdann beim Behandeln mit alkoholischem Kali das 3.3'.4'-Trimethoxy-benzalcumaranon:

V.



2'-Acetoxy-4'.3.4-trimethoxy-chalkondibromid (Formel V).

Die Bromirung des 2'-Acetoxy-4'.3.4-trimethoxy-chalkons[2]) geschah in Schwefelkohlenstofflösung. Die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückgebliebene Masse wurde in Chloroform gelöst und diese Lösung mit Ligroïn versetzt. Nach einiger Zeit schieden sich weisse, zu Rosetten gruppirte Nädelchen ab, welche bei 122° unter Gasentwickelung sich zersetzten.

$C_{20}H_{20}O_6Br_2$. Ber. Br 31.00. Gef. Br 30.79.

---

[1]) Emilewicz und Kostanecki, diese Berichte 32, 309 [1899] und Kostanecki und Rózycki, diese Berichte 32, 2257 [1899].

[2]) s. die voranstehende Mittheilung.

Versetzt man das in heissem Alkohol gelöste Bromproduct mit concentrirter Kalilauge, so beginnt sehr bald die Ausscheidung von gelb gefärbten Nadeln. Man fügt zur vollständigen Ausscheidung Wasser hinzu und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag aus Alkohol um. Nach zweimaligem Umkrystallisiren erhielten wir hellgelbe Nädelchen, die bei 189° schmolzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit orangerother Farbe lösten.

$C_{18}H_{16}O_5$. Ber. C 69.23, H 5.13.
Gef. » 69.47, » 5.21.

Sie erwiesen sich als identisch mit dem aus 3-Methoxy-cumaranon und Veratrumaldehyd dargestellten Oxindogenid; die Mischung der beiden auf verschiedenem Wege dargestellten Körper schmolz bei 189°.

Die Versuche zur Synthese des Fisetols und das Studium der Einwirkung des Bromacetylbromids auf verschiedene Phenoläther werden fortgesetzt.

Bern, Universitätslaboratorium.

---

615. P. Pfeiffer: Zur Chemie der Tetrammin-chromsalze.
[Experimentell bearbeitet von S. Basci.]

(Eingegangen am 21. October 1905.)

Die Diacido-diäthylendiamin-chromsalze $[en_2 Cr X_2]X$ existiren, wie ich vor kurzem zeigen konnte[1]), in zwei gut charakterisirten, stereoisomeren Formen. Es erscheint nun von Interesse, zu untersuchen, ob auch die analogen, rein anorganischen Ammoniakkörper $[(H_3N)_4 Cr X_2]X$ ähnliche Isomerieerscheinungen aufweisen. Bevor dieses Problem experimentell in Angriff genommen werden konnte, war es vor allem nothwendig, für die uns durch Frémy[2]), Cleve[3]) und Jörgensen[4]) bekannt gewordenen, schwer zugänglichen Tetramminchromsalze, speciell für die Chloro-aquo-salze $[(H_3N)_4 Cr(OH_2)Cl]X_2$ eine möglichst bequeme Darstellungsmethode aufzusuchen. Ueber die in dieser Richtung angestellten Versuche soll zunächst berichtet werden. Ferner soll gezeigt werden, wie sich die Chloroaquosalze in die bisher noch unbekannten Oxalato-tetrammin-chromsalze $[(H_3N)_4 Cr C_2O_4]X$ überführen lassen. Letztere Körper stehen ihrerseits, wie in anderem Zu-

---

[1]) Diese Berichte 37, 4255 [1904]. [2]) Compt. rend. 47, 888.
[3]) Oefvers. A. S. 1861, 165; Akad. Sv. 6, Nr. 4, 6.
[4]) Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. [2] 20, 105; 42, 206.

sammenhang demnächst mitgetheilt werden wird, in naher constitutioneller Beziehung zu dem von Cleve vor längerer Zeit dargestellten Triamminchromoxalat; sie sollen als Grundlage dienen zur Configurationsbestimmung in der Ammoniakchromreihe.

Bei der neu ausgearbeiteten Methode zur Darstellung des Chloroaquotetramminchromchlorids verwendet man als Ausgangsmaterial das käufliche grüne Chromchloridhydrat. Dieses Salz, durch Ersatz der Wassermoleküle durch Ammoniakmoleküle, direct in die Tetramminverbindung überzuführen, ist nicht gelungen. Dagegen entsteht der gewünschte Körper leicht, wenn man zunächst ein Pyridinchromsalz herstellt und Letzteres dann erst mit Ammoniak behandelt.

Trägt man grünes Chromchloridhydrat in Pyridin ein und versetzt die entstandene Lösung mit Wasser, so fällt, wie schon früher mitgetheilt worden ist[1]), ein graugrünes Pulver aus, das in der Hauptsache aus dem basischen Dipyridinchromchlorid, $[Py_2Cr(OH_2)_2(OH)_2]Cl$, besteht. Dieses Pulver löst man durch schwaches Erwärmen in concentrirtem Ammoniak und säuert dann unter genauer Einhaltung bestimmter Concentrationsverhältnisse mit concentrirter Salzsäure an; man erhält so im Verlaufe mehrerer Stunden eine reichliche Menge schöner, rother Krystalle, welche durch Analyse und Ueberführung in das charakteristische Chloroaquosulfat als das gesuchte Chloroaquochlorid identificirt werden konnten.

Diese hier kurz skizzirte Methode hat vor der Jörgensen'schen den Vorzug, in sehr kurzer Zeit durchgeführt werden zu können und sofort ein reines Product zu liefern; die Ausbeuten lassen noch zu wünschen übrig. 100 g grünes Chromchloridhydrat gaben im Durchschnitt 7 g reines Tetramminsalz.

In ganz entsprechender Weise konnte auch das von Cleve zuerst dargestellte Bromoaquobromid, $[(H_3N)_4Cr(OH_2)Br]Br_2$, synthetisirt werden.

Giebt man zur wässrigen Lösung des Chloroaquochlorids bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniumoxalat, so scheidet sich allmählich in normaler Umsatzreaction ein rothviolettes Oxalat der Formel $[(H_3N)_4Cr(OH_2)Cl]C_2O_4$ aus, eine Verbindung, in der sich, gemäss der angegebenen Structurformel, der C_2O_4-Rest als Ion verhält, indem durch Chlorcalciumzusatz momentan Calciumoxalat ausgefällt wird. Erwärmt man aber die Lösung von Chloroaquochlorid mit Ammoniumoxalat, so schlägt die ursprünglich rothviolette Farbe allmählich nach orangeroth um, und aus der so veränderten Lösung lassen sich nunmehr eine Reihe von orangerothen Salzen des Oxalatotetramminchrom-

---

[1]) Zeitschr. für anorgan. Chem. 31, 401 [1902].

radicals $[(H_3N)_4CrC_2O_4]^-$ ausfällen[1]). Untersucht wurden das Chlorid, Bromid, Jodid und Nitrat der Reihe. Von diesen Salzen besitzt das orangefarbene Chlorid $[(H_3N)_4CrC_2O_4]Cl$ besonderes Interesse; es unterscheidet sich in seiner empirischen Zusammensetzung von dem oben erwähnten violetten Oxalat $[(H_3N)_4CrOH_2Cl]C_2O_4$ nur durch das Fehlen der Elemente eines Wassermoleküls; die Eigenschaften beider Salze sind aber tiefgreifend verschieden. Während in dem violetten Oxalat der C_2O_4-Rest durch Chlorcalcium momentan als Calciumoxalat ausgefällt wird, bildet sich beim orangen Körper durch Chlorcalcium nicht einmal eine Trübung; erst beim Kochen setzt sich Calciumoxalat ab. Hingegen hat, wie sich mit Silbernitrat zeigen lässt, das violette Salz das Chloratom fest gebunden, während im orangefarbenen Salz das Chloratom momentan mit Silbernitrat reagirt. Diese charakteristischen Unterschiede werden durch die angegebenen Constitutionsformeln klar zum Ausdruck gebracht.

Erwärmt man die Oxalatosalze mit concentrirter Salzsäure, so gehen sie wieder rückwärts in Chloroaquotetramminchromchlorid über, sodass wir also einen reversiblen Process vor uns haben, der durch das folgende Schema veranschaulicht werden mag:

$$[(H_3N)_4Cr(OH_2)Cl]^{++} + (C_2O_4)^{--} \rightleftharpoons [(H_3N)_4CrC_2O_4]^{+} + H_2O + Cl^{-}.$$

Experimenteller Theil.

1. Darstellung von Chloro-aquo-tetrammin-chromchlorid, $[(H_3N)_4Cr(OH_2)Cl]Cl_2$.

Als Ausgangsproduct zur Darstellung dieses Salzes dient grünes Chromchloridhydrat; dasselbe wird zunächst in das schon früher von dem Einen von uns beschriebene Dipyridinchromsalz, $[Py_2Cr(OH_2)_2(OH_2)]Cl$, übergeführt, was zweckmässig folgendermaassen geschieht.

100 g Chromchloridhydrat werden auf ein Mal in 155 ccm Pyridin unter starkem Umschütteln gelöst, wobei sich die ganze Masse stark erwärmt. Zur noch warmen Lösung giebt man circa 600 ccm Wasser und lässt das Ganze etwa 7—10 Stunden stehen. Es scheidet sich dann allmählich ein graustichig grünes Pulver ab, das in der Hauptsache aus dem basischen Dipyridinchromchlorid besteht und direct zur weiteren Verarbeitung verwandt werden kann. Die Ausbeuten an diesem Pulver betragen durchschnittlich etwa 50 g.

Zur Ueberführung desselben in das Tetramminsalz ist eine grosse Zahl von Versuchen angestellt worden, in denen die Mengenverhältnisse der angewandten Materialien vielfach variirt wurden. Es soll

[1]) Bei der Darstellung der Oxalatosalze kann das Ammoniumoxalat nicht durch Kaliumoxalat ersetzt werden, da mit letzterem Salz weitergehende Zersetzungen eintreten.

hier aber nur dasjenige Verfahren angegeben werden, welches erfahrungsgemäss die besten Ausbeuten an reinem Product giebt.

10 g frisch dargestelltes, rohes, basisches Dipyridinchromchlorid werden in einem Becherglase mit 56 ccm 25-procentigen Ammoniaks versetzt. Man bedeckt das Gefäss dann mit einer Glasplatte und erwärmt es auf eine Temperatur, die 45—48° nicht übersteigen soll; hierdurch löst sich der Pyridinchromkörper allmählich mit tiefrothvioletter Farbe auf. Sobald der Lösungsprocess beendet ist (es bleibt ein krystallinischer, grüner Körper zurück), filtrirt man schnell ab und versetzt das Filtrat in einer Krystallisirschale auf ein Mal mit 68 ccm einer Salzsäure vom spec. Gewicht von etwa 1.19. Lässt man die Krystallisirschale nun 4 — 5 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur bedeckt stehen, so scheiden sich schöne, tiefviolettrothe, glänzende Prismen ab, welche leicht durch Decantiren von der Mutterlauge getrennt werden können und reines Chloroaquotetramminchromchlorid darstellen, identisch mit dem hauptsächlich von Cleve und Jörgensen untersuchten Körper. Die Ausbeuten variiren zwischen 1.2—1.7 g und betragen durchschnittlich etwa 1.4 g.

Die Analyse des lufttrocknen Salzes ergab folgende Resultate:

I. 0.1211 g Sbst.: 0.0374 g Cr_2O_3. — 0.1054 g Sbst.: 0.0329 g Cr_2O_3. — II. 0.0951 g Sbst.: 19.8 ccm N (20°, 726 mm). — 0.0874 g Sbst.: 17.8 ccm N (18°, 730 mm). — III. 0.0951 g Sbst.: 0.1682 g AgCl. — 0.0875 g Sbst.: 0.1550 g AgCl.

Ber. Cr 21.29, Cl 43.47, N 22.95.
Gef. » 21.13, 21.36, » 43.68, 43.75, » 22.73, 22.58.

2. Chloro-aquo-tetrammin-chromsulfat, $[(H_3N)_4Cr(OH_2)Cl]SO_4$.

Zur völligen Identificirung des nach der oben angegebenen Methode dargestellten Chloroaquotetramminchromchlorids mit dem Cleve-Jörgensen'schen Körper wurde dasselbe in das zugehörige Sulfat übergeführt, welches nach den Angaben Jörgensen's besonders charakteristisch für die Chloroaquotetramminreihe ist.

1 g Chloroaquotetramminchromchlorid wurde bei gewöhnlicher Temperatur in möglichst wenig Wasser gelöst und 2 ccm einer in der Kälte gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat zugegeben. Nach 2—3-stündigem, ruhigem Stehen hatten sich schöne grosse, glänzende, dunkelrothviolette Krystalle des gewünschten Chloroaquosulfats abgeschieden und zwar in einer Menge von etwa 0.3 g.

Die Analysen ergaben stimmende Resultate:

0.1387 g Sbst.: 0.0387 g Cr_2O_3. — 0.2074 g Sbst.: 39.8 ccm N (25°, 730 mm). — 0.1022 g Sbst.: 0.0534 g AgCl. — 0.1350 g Sbst.: 0.1170 g $BaSO_4$.

Ber. Cr 19.30, Cl 13.13, SO_4 35.58, N 20.80.
Gef. » 19.04, » 12.91, » 35.62, » 20.53.

3. Chloro-aquo-tetrammin-chromoxalat, $[(H_3N)_4Cr(OH_2)Cl]C_2O_4$.

Zur Darstellung dieses Salzes wird 1 g des Chloroaquochlorids in 40 ccm Wasser aufgelöst und die Lösung mit einer aus 0.8 g Kaliumoxalat und 20 ccm Wasser bereiteten Kaliumoxalatlösung versetzt; dann wird ein Mal umgerührt und die Lösung etwa 2 — 3 Stunden lang ruhig sich selbst überlassen. Es scheiden sich dann schöne violette Kryställchen ab, die in kaltem Wasser ziemlich schwer mit violetter Farbe löslich sind, dagegen sich gut in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser lösen.

Aus der wässrigen Lösung fällt mit Calciumchlorid sofort ein weisser Niederschlag von Calciumoxalat aus. Löst man das Salz bei gewöhnlicher Temperatur in 30-procentiger Salpetersäure und versetzt die frisch bereitete Lösung mit einigen Tropfen einer 10-procentigen Silbernitratlösung, so bleibt die Lösung zunächst völlig klar; erst nach einigen Minuten beginnt sich dieselbe zu trüben. Kocht man nunmehr auf, so scheidet sich der Chlorsilberniederschlag quantitativ aus. In diesen Reactionen unterscheidet sich das »Chloroaquooxalat« charakteristisch von dem weiter unten zu beschreibenden »Oxalatochlorid«.

I. 0.1126 g Sbst.: 0.0332 g Cr_2O_3. — 0.1374 g Sbst.: 0.0406 g Cr_2O_3. — II. 0.1264 g Sbst.: 24.4 ccm N (17°, 726 mm). — 0.1224 g Sbst.: 24 ccm N (19°, 724 mm). — III. 0.1570 g Sbst.: 0.0860 g AgCl. — 0.1202 g Sbst.: 0.0654 g AgCl. — IV. 0.1347 g Sbst.: 0.0450 g CO_2, 0.0658 g H_2O.

Ber.	Cr 19.90,	Cl 13.53,	N 21.44,	C 9.16,	H 5.39.
Gef.	» 20.17, 20.23,	» 13.53, 13.44,	» 21.38, 21.45,	» 9.11,	» 5.47.

4. Bromo-aquo-tetrammin-chrombromid, $[(H_3N)_4Cr(OH_2)Br]Br_2$.

Die Darstellung dieses zuerst von Cleve beschriebenen Körpers wird ganz analog der des Chloroaquochlorids durchgeführt.

5 g des rohen Dihydroxylodiaquodipyridinchromchlorids werden in einem bedeckten Becherglas mit 30 ccm 25-procentigen Ammoniaks versetzt; die ganze Masse wird dann so lange auf höchstens 45—48° erwärmt, bis der grösste Theil des Salzes mit tief rothvioletter Farbe in Lösung gegangen ist. Zu der noch warmen, filtrirten Lösung giebt man nunmehr 45—48 ccm concentrirte Bromwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.49) und lässt sie dann 1—2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es scheiden sich in dieser Zeit schöne, violette, stark glänzende Krystalle ab, die durchaus einheitlich aussehen und gemäss den Ergebnissen der Analyse das gesuchte Bromoaquobromid sind. Die Ausbeute ist schlecht; sie beträgt etwa 0.3—0.5 g.

In Wasser sind die violetten Kryställchen leicht löslich; aus der wässrigen Lösung lässt sich mit Kaliumoxalat ein violetter Niederschlag ausfällen, dessen Analysenzahlen jedoch zeigen, dass keine einheitliche Substanz vorliegt.

0.0905 g Sbst.: 0.0187 g Cr_2O_3. — 0.1074 g Sbst.: 15.0 ccm N (24°, 732 mm). — 0.1724 g Sbst.: 0.2580 g AgBr.

Ber. Cr 13.78, Br 63.48, N 14.84.
Gef. » 14.14, » 63.63, » 15.06.

5. Oxalato-tetrammin-chromjodid, $[(H_3N)_4CrC_2O_4]J$ + aq.

0.5 g Chloroaquotetramminchromchlorid werden in 8 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und zur Lösung dann 1 g Ammoniumoxalat gegeben. Es bildet sich ein rothvioletter Niederschlag, welcher durch Erhitzen der Flüssigkeit bis fast zum Siedepunkt in Lösung gebracht wird. Durch Eintauchen des Gefässes in kaltes Wasser kühlt man die orangefarben gewordene Lösung sofort ab und lässt sie dann etwa eine Stunde lang ruhig stehen, filtrirt nunmehr von etwas auskrystallisirtem Ammoniumoxalat ab und setzt 1 g Jodkalium hinzu. Nach einigen Stunden haben sich schöne, glänzende, orangerothe, dicke Prismen des gewünschten Oxalatojodids abgeschieden. Die Ausbeuten betragen etwa 0.15—0.2 g.

In Wasser ist das Oxalatojodid mit schöner Orangefarbe löslich. Im Phosphorpentoxyd-Exsiccator verwittert das Salz; erwärmt man es auf 100°, so findet allmählich Zersetzung statt. Analysirt wurde der lufttrockne Körper.

I. 0.1091 g Sbst.: 0.0235 g Cr_2O_3. — 0.0990 g Sbst.: 0.0210 g Cr_2O_3. — II. 0.0938 g Sbst.: 13.4 ccm N (17°, 720 mm). — 0.0704 g Sbst.: 10.1 ccm N (17°, 724 mm). — III. 0.1170 g Sbst.: 0.0771 g AgJ. — 0.0838 g Sbst.: 0.0560 g AgJ. — IV. 0.2080 g Sbst. verloren neben P_2O_5 0.0106 g H_2O.

Ber.	Cr 14.75,	J 35.90,	N 15.89,	H_2O 5.10.
Gef.	» 14.74, 14.52,	» 35.55, 36.09,	» 15.69, 15.78,	» 5.09.

0.1052 g neben P_2O_5 getrocknete Substanz gaben 0.0239 g Cr_2O_3.

Ber. (für wasserfreie Sbst.): Cr 15.54. Gef. Cr 15.49.

6. Oxalato-tetrammin-chrombromid, $[(H_3N)_4CrC_2O_4]Br + {}^1/_2$ aq.

Diesen Körper stellt man zweckmässig ausgehend vom Oxalatonitrat dar. Oxalatotetramminchromnitrat (0.5 g) wird mit einigen Tropfen concentrirter Bromwasserstoffsäure gut verrieben und die entstandene Masse, die aus einem Gemenge von orangefarbenen und violetten Krystallen besteht, auf der Thonplatte abgepresst. Den festen Rückstand löst man bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 8 ccm Wasser, filtrirt ab und versetzt die Lösung mit 15 Tropfen concentrirter Bromwasserstoffsäure. Nach kurzer Zeit scheiden sich orangefarbene Blättchen aus, die abgesaugt werden. Aus dem Filtrat kann man durch erneuten Zusatz von Bromwasserstoffsäure noch mehr von dem orangefarbenen Salz erhalten. Es ist zweckmässig, die Krystalle nicht zu lange in Berührung mit der bromwasserstoffhaltigen Lösung zu halten, da sich

denselben dann leicht violette Kryställchen beigesellen, die wahrscheinlich aus $[(H_3N)_4Cr(OH_2)Br]Br_2$ bestehen, aber nicht weiter untersucht wurden. Die orangefarbenen Blättchen stellen das gesuchte Oxalatobromid dar; die Ausbeute an demselben beträgt etwa 0.2 g.

Es wurden auch Versuche angestellt, das Bromid analog dem entprechenden Jodid zu gewinnen, indem eine wässrige Lösung von Chloroaquochlorid mit Ammoniumoxalat erwärmt und die entstandene orangerothe Lösung mit einigen Tropfen Bromwasserstoffsäure versetzt wurde. Es bildet sich jedoch auf diese Weise neben einigen violetten Prismen ein in Wasser unlösliches orangerothes Salz, das identisch ist mit dem Cleve'schen Triamminchromoxalat. Hierüber wird später eingehend Mittheilung gemacht werden.

Das Oxalatobromid ist in Wasser gut mit Orangefarbe löslich; die entstandene Lösung färbt sich beim Erwärmen auf dem Wasserbad schön grün.

Das lufttrockne Salz verliert neben Phosphorsäureanhydrid nur minimale Mengen Wasser; die Analysen des Salzes führen aber zur Annahme, dass $^1/_2$ Molekül fest gebundenes Wasser vorhanden ist.

I. 0.1010 g Sbst.: 0.0260 g Cr_2O_3. — 0.1078 g Sbst.: 0.0284 g Cr_2O_3. — 0.1140 g Sbst.: 0.0298 g Cr_2O_3. — II. 0.0740 g Sbst.: 0.0467 g AgBr. — 0.1392 g Sbst.: 0.0880 g AgBr. — III. 0.1378 g Sbst.: 13.2 ccm N (23.5°, 733 mm). — 0.1000 g Sbst.: 17.2 ccm N (25°, 726 mm). — IV. 0.1396 g pulverisirte Substanz gaben in 8 Tagen neben P_2O_5 0.0004 g H_2O ab; eine andere Substanzprobe veränderte ihr Gewicht neben P_2O_5 überhaupt nicht.

Ber.	Cr 17.54,	Br 26.93,	N 18.85.
Gef.	» 17.62, 17.99, 17.89,	» 26.85, 26.90,	» 18.23, 18.30.

7. Oxalato-tetrammin-chromchlorid, $[(H_3N)_4CrC_2O_4]Cl$.

Die Darstellung dieses Körpers geschieht wie folgt: 0.5 g Oxalatotetramminchromnitrat werden in 10 ccm lauwarmem Wasser aufgelöst und zur Lösung dann 15 Tropfen concentrirter Salzsäure gegeben. Im Verlaufe von 2—3 Stunden scheiden sich schöne, glänzende, orangefarbene Blättchen ab, die das Oxalatochlorid darstellen; äusserlich gleichen sie völlig den Oxalatobromidkrystallen. Auch die Löslichkeit des Chlorids in Wasser ist von derselben Grössenordnung wie die des Bromids. Die Ausbeute beträgt etwa 0.11 g.

Im Gegensatz zum Verhalten des weiter oben beschriebenen Chloroaquooxalats giebt das Oxalatochlorid in wässriger Lösung mit Calciumchlorid auch bei längerem Stehen keinen Niederschlag, ein Zeichen, dass der Oxalatorest, gemäss der angegebenen Constitutionsformel, intraradical gebunden ist. Kocht man die Chloridlösung mit Calciumchlorid, so findet völlige Zersetzung statt, und es scheidet sich ein Gemenge von Chromhydroxyd und Calciumoxalat ab, aus dem man

durch Behandeln mit Essigsäure das Calciumoxalat isoliren kann. Das Verhalten des Chloratoms im Oxalatochlorid ist folgendes: Löst man das Salz in stark salpetersäurehaltigem Wasser auf und giebt zur Lösung einige Tropfen 10-procentiger Silbernitratlösung, so trübt sich die Flüssigkeit sofort, und nach wenigen Secunden haben sich die bekannten Chlorsilberflocken abgeschieden. Das Chloratom hat also Ionencharakter.

Gegenüber Fällungsreagentien zeigt eine fast gesättigte Chloridlösung folgendes Verhalten: Eine 10-proc. Platinchlorwasserstoff-Lösung giebt einen reichlichen, gelborangefarbenen, krystallinischen Niederschlag; eine concentrirte Kaliumbichromat- und eine concentrirte Kaliumchromat-Lösung geben in guter Ausbeute glänzende, gelborange Nädelchen; Natriumdithionat giebt fast quantitativ eine ziegelrothe Fällung, die überstehende Flüssigkeit wird nahezu farblos; Jodkalium giebt beim Reiben sofort einen gelbrothen, krystallinischen Niederschlag, bei ruhigem Stehen in einigen Minuten ein Haufenwerk orangerother, glänzedner Nädelchen; concentrirte Salpetersäure (einige Tropfen) erzeugt einen krystallinischen, orangerothen Niederschlag; festes, blaues oxalsaures Chromkalium ruft auch beim Reiben mit dem Glasstab keine Fällung hervor.

Analyse des lufttrocknen Salzes (über P_2O_5 fand keine Gewichtsabnahme statt; bei 100° erfolgte eine allmähliche Zersetzung):

0.0852 g Sbst.: 0.0266 g Cr_2O_3. — 0.0914 g Sbst.: 0.0278 g Cr_2O_3. — 0.1016 g Sbst.: 21.4 ccm N (23.5°, 731 mm). — 0.0992 g Sbst.: 21.2 ccm N (24°, 727 mm). — 0.0936 g Sbst.: 0.0561 g AgCl. — 0.0880 g Sbst.: 0.0519 g AgCl.

Ber.	Cr 21.37,	Cl 14.53,	N 23.03.
Gef.	» 21.38, 20.82,	» 14.74, 14.54,	» 22.74, 22.89.

8. Oxalato-tetrammin-chromnitrat, $[(H_3N)_4CrC_2O_4]NO_3 + aq.$

1 g Chloroaquotetramminchromchlorid wird in 30 ccm Wasser gelöst und zur Lösung 1.5 g festes Ammoniumoxalat gegeben. Man erhitzt dann das Ganze vorsichtig so lange, bis sich der primär gebildete rothviolette Niederschlag von Chloroaquooxalat aufgelöst hat. Die entstandene orangerothe Lösung wird sofort durch kaltes Wasser abgekühlt und mit 2 g festem Kaliumnitrat versetzt. Das gesuchte Oxalatonitrat scheidet sich darauf in Form eines orangefarbenen, krystallinischen Niederschlags ab, der abgesaugt und auf der Thonplatte getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 0.4—0.5 g.

Um ein analysenreines Product zu haben, muss man das Nitrat noch einmal umkrystallisiren. Zu diesem Zwecke werden 0.5 g des Rohproducts in etwa 8 ccm lauwarmem Wasser gelöst und dann zur Lösung 2 ccm Wasser gegeben, dem 3 Tropfen concentrirter Salpetersäure zugefügt sind. Lässt man dann die Flüssigkeit ruhig stehen, so

scheiden sich allmählich schöne, glänzende, nadelförmige, orangerothe Krystalle ab, die aus analysenreinem Nitrat bestehen. Ausbeute ca. 0.24 g.

Das Nitrat ist schwerer in Wasser löslich als das Chlorid und Bromid, auch hat die orangefarbene Nitratlösung einen Stich in's Rosa, welcher der Chlorid- und Bromid-Lösung fehlt. Leicht löst sich das Nitrat, und zwar mit blutrother Farbe, in concentrirter Salzsäure und Bromwasserstoffsäure. Giebt man zu einer concentrirten Nitratlösung eine concentrirte Lösung von Kalium-Chromat oder -Bichromat, so erhält man eine Ausfällung von gelborangefarbenen, glänzenden Nädelchen; mit einer Jodkaliumlösung entstehen im Verlaufe von etwa einer halben Stunde schöne, dicke, orangefarbene Krystalle.

Wie die Analysen zeigen, besitzt das Nitrat ein Molekül Krystallwasser. Ueber Phosphorsäureanhydrid werden im Verlaufe mehrerer Wochen etwa $^3/_4$ des Wassergehalts abgegeben.

Analyse (des lufttrocknen Salzes):

0.1000 g Sbst.: 0.0268 g Cr_2O_3. — 0.0760 g Sbst.: 0.0200 g Cr_2O_3. — 0.1450 g Sbst.: 33.2 ccm N (24°, 732 mm). — 0.1173 g Sbst.: 26.6 ccm N (25°, 730 mm). — 0.1312 g Sbst.: 0.0397 g CO_2, 0.0585 g H_2O.

Ber.	Cr 18.08,	N 24.30,	C 8.33,	H 4.86.
Gef.	» 18.35, 18.01,	» 24.62, 24.26,	» 8.25,	» 4.99.

0.1168 g lufttrockne Substanz gaben im P_2O_5-Exsiccator eine Gewichtsabnahme von 0.0054 g. Gef. H_2O 4.62 pCt.; für den Verlust von $^3/_4$ Mol. H_2O berechnen sich 4.69 pCt. 0.1114 g der über P_2O_5 getrockneten Substanz gaben 0.0309 g Cr_2O_3.

$[Cr(NH_3)_4C_2O_4]NO_3.{}^1/_4H_2O$. Ber. Cr 18.97. Gef. Cr 18.98.

Abbau des Oxalato-nitrats.

Die Rückverwandelung des Oxalatonitrats in Chloraquotetrammin-chromchlorid gelingt folgendermaassen: Man löst das Oxalatonitrat in concentrirter Salzsäure auf und erwärmt dann schwach, worauf die Farbe von blutroth in tiefviolett übergeht. Beim Erkalten scheidet sich sofort ein kleinkrystallinischer violettrother Niederschlag ab, der, wie die Analyse zeigt, das gesuchte Chloroaquochlorid ist; eine wässrige Lösung des Abbauproducts giebt mit Ammoniumsulfat das charakteristische, schön krystallisirte Chloroaquosulfat: $[(H_3N)_4CrOH_2Cl]SO_4$. Aus 0.4 g Oxalatonitrat werden etwa 0.12 g Chloroaquochlorid erhalten.

0.1052 g Sbst.: 0.0330 g Cr_2O_3. — 0.1035 g Sbst.: 22.0 ccm N (26°, 729 mm). — 0.0926 g Sbst.: 0.1632 g AgCl.

Ber.	Cr 21.29,	N 22.95,	Cl 43.47.
Gef.	» 21.47,	» 22.58.	» 43.53.

Ganz analog wie mit Salzsäure lässt sich das Oxalatonitrat auch mit Bromwasserstoffsäure abbauen. Man löst das Nitrat bei gewöhn-

licher Temperatur in concentrirter Bromwasserstoffsäure und lässt die Flüssigkeit etwa 12 Stunden lang ruhig stehen. Das dann in guter Ausbeute abgeschiedene, fein krystallinische Pulver wird in Wasser aufgenommen und die entstandene Lösung vorsichtig mit Bromwasserstoffsäure versetzt, worauf allmählich schöne, glänzende, rothviolette Blättchen auskrystallisiren. In ihnen liegt der Farbe und den Löslichkeitsverhältnissen nach wahrscheinlich das Cleve'sche Bromoaquobromid, $[(H_3N)_4Cr(OH_2)Br]Br_2$ vor; eine Analyse der Krystalle wurde nicht durchgeführt.

Zürich, Chem. Universitätslaboratorium, im October 1905.

616. Otto Ruff und Otto Johannsen: Die Siedepunkte der Alkalimetalle.

[Aus dem anorganischen und elektrochemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 26. October 1905.)

In der Alkalimetallreihe sind Siedepunktsbestimmungen bisher nur am Kalium und Natrium ausgeführt worden. Carnelley und Carleton Williams[1]) brachten in die Dämpfe der siedenden Metalle Substanzen von bekanntem Schmelzpunkt und schlossen aus deren Schmelzen oder Nichtschmelzen auf die Temperatur der Metalldämpfe. Sie fanden nach dieser Methode, dass der Siedepunkt des Kaliums zwischen 719° und 731°, der des Natriums zwischen 861° und 950° liege. Perman[2]) benutzte ein luftthermometrisches Verfahren. Er führte in die Dämpfe der Metalle kleine, mit Luft gefüllte Glaskugeln mit capillarem Ansatz ein. Letzterer wurde abgeschmolzen, wenn die Kugeln die Temperatur der Metalldämpfe angenommen hatten. Nach dem Erkalten wurden die Kugeln unter Wasser geöffnet; dann wurden die Menge des eingesogenen Wassers und der Voluminhalt der Kugeln bestimmt, und aus diesen Daten schliesslich unter Berücksichtigung von Temperatur und Barometerstand die betreffenden Siedetemperaturen berechnet. Es ergab sich so für Natrium die Temperatur 743—746°, für Kalium 656—674°[3]).

[1]) Chem. Soc. 35, 563 [1879]. [2]) Chem. Soc. 55, 326 [1889].

[3]) Wir haben diese Bestimmung am Natrium wiederholt, aber keine übereinstimmenden und meist höhere Zahlen erhalten: Die beobachteten Werthe waren: 864, 871, 914, 850, 835, 787, 842, 826, 794, 872, 914, 865, 875°.

Die Dampfdrucke des Natriums zwischen 380° und 570° sind von Gebhardt nach der dynamischen Methode gemessen worden[1].

Um eine Wahl zwischen den sehr verschiedenen Daten von Carnelley und Carleton Williams einerseits und Perman andererseits treffen zu können und um auch die Siedepunkte der übrigen Alkalimetalle zu ermitteln, haben wir versucht, letztere direct zu destilliren. Es gelang uns dies abgesehen vom Lithium ohne allzu grosse Schwierigkeit, da die Alkalimetalle bei ihrer Siedetemperatur, entgegen früheren Angaben, Eisen nicht angreifen und deshalb in geschlossener, schmiedeeiserner Apparatur destillirt werden können. Die Temperatur der Dämpfe wurde thermoelektrisch gemessen.

Der Siedeapparat bestand aus einem schmiedeeisernen Rohr von 26 cm Länge und 2.5 cm Weite, welches an seinem unteren Ende zu einem Kolben von 4 cm Innendurchmesser erweitert war; an seinem oberen Ende war es durch Aufschrauben eines Stopfens mit eingelegtem Kupferring verschliessbar. Der Stopfen besass in der Längsrichtung eine Bohrung, durch welche eine 5 mm weite, zur Aufnahme des Thermoelementes dienende Hülse aus nahtlosem Stahlrohr gesteckt wurde; diese wurde vermittelst einer Stopfbüchse mit Packungen aus dünnem Kupferdraht in der Bohrung festgehalten. Auf diese Weise konnte das Thermoelement verschieden tief in die Dämpfe der siedenden Metalle eingetaucht werden. Das Ableitungsrohr für letztere war seitlich in den oberen Theil des Rohres eingeschraubt. Die so beschaffene Retorte wurde in einen Rössler'schen Gasofen derartig eingebaut, dass sie zunächst in ein 4 cm weites Eisenrohr gesteckt wurde, welches den Kolben der Retorte eng umschloss, am Halse aber einen ringförmigen Luftraum liess, sodass eine Ueberhitzung dieser Stelle vermieden wurde. Es war dies nöthig, da die Flamme des Ofens vor ihrem Austritt aus der ringförmigen Kuppel des inneren Ofenmantels eng zusammengepresst wird und daher dort besonders heiss ist. Der untere Theil des Apparates wurde dann in einen hessischen Tiegel mit Sandfüllung gesetzt, während für das Ableitungsrohr an der Unterseite des Ofendeckels in radialer Richtung eine Aussparung geschaffen war, sodass es sich fast seiner ganzen Länge nach innerhalb des Ofens befand.

Zur Temperaturmessung diente ein von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geaichtes Platin-Platinrhodium-Thermoelement, dessen Löthstelle den Boden der Eisenhülse berührte. Das Galvanometer war durch Vergleich mit einem Normalinstrument corrigirt worden.

[1]) Verh. d. Deutsch. phys. Ges. 3, 184 [1901].

Von den angewandten Metallen wurde das käufliche Natrium direct, das Kalium des Handels erst nach vorherigem Umschmelzen unter Petroleum (zur Reinigung von Oxyd und anhängenden Krusten) verwendet. Rubidium und Cäsium haben wir uns aus ihren Hydroxyden durch Erhitzen mit Magnesium selbst dargestellt; auch sie wurden vor der Verwendung unter Petroleum zu grösseren Klumpen zusammengeschmolzen.

Zur Darstellung grösserer Mengen Lithium diente uns folgendes Verfahren: In einem Muthmann'schen Elektrolysirgefäss[1]) wurde ein Gemenge aus gleichen Theilen Lithiumchlorid und Kaliumchlorid mit Hülfe des Lichtbogens eingeschmolzen und mit ca. 85 Amp. bei 20 Volt Netzspannung elektrolysirt. Als Anode diente ein Retortengraphitstab, als Kathoden dienten zwei 4 mm starke Eisendrähte. An Letzteren schied sich das Lithium in geschmolzener Form ab und wurde nach Herausheben des Drahtes in Form von $1^1/_2$—2 g schweren Kugeln beständig mit einem Löffel abgeschöpft. Die Schmelze wurde von Zeit zu Zeit durch reines Lithiumchlorid ergänzt. Das so gewonnene Lithium wurde auf Paraffinöl zu grösseren Klumpen zusammengeschmolzen[2]).

Zu jeder Siedepunktsbestimmung wurde die Retorte mit wenigstens 25—35 g des betreffenden Metalls beschickt. Die Temperatur der abziehenden Dämpfe wurde von 15 zu 15 Secunden beobachtet und zur Aufstellung einer Zeitcurve verwerthet, aus der sich die wirkliche Siedetemperatur dank ihrer Constanz mit aller Sicherheit entnehmen liess. An jedem Metall wurden nach den nöthigen Vorversuchen wenigstens zwei Bestimmungen ausgeführt.

Wir verzichten darauf, die einzelnen Zeitcurven hier wiederzugeben, da deren Form von der Menge des angewandten Metalls, der Tiefe, mit der das Thermoelement in die Dämpfe der siedenden Metalle eintauchte, und der Geschwindigkeit der Destillation fast unabhängig war.

Es ergab sich als Siedetemperatur bei Atmosphärendruck (760 mm)

für Cäsium 670°,
» Rubidium 696° ($698^1/_2$°),
» Kalium $757^1/_2$° (759°),
für Natrium $877^1/_2$° (879°),
» Lithium oberhalb etwa 1400°.

[1]) Muthmann, Hofer und Weiss, Ann. d. Chem. 320, 244 [1902].

[2]) Das beschriebene Verfahren hat vor dem bekannten von Güntz den Vorzug grösserer Bequemlichkeit und Billigkeit und lässt sich ohne Unterbrechung beliebig lange fortsetzen, ohne dass die Reinheit des gewonnenen Metalls darunter leidet.

Die Abweichungen der angegebenen Temperaturen von den absoluten betragen ± 5°. Die in Klammern gesetzten Temperaturen geben die Grenztemperaturen an, welche wir bei rascherem Sieden erhalten haben. Der Siedepunkt des Lithiums war nicht zu bestimmen, da, entgegen den bisherigen Angaben, selbst die Hitze eines Gasofens mit Gas- und Luft-Vorwärmung nicht ausreichte, dessen Verdampfung herbeizuführen. Bei etwa 1400° war etwa die Hälfte des angewandten Metalls in der Retorte unverändert geblieben, der Rest dagegen in Hydrür oder Nitrid verwandelt worden. Wir steigerten die Temperatur schliesslich so weit, dass die schmiedeeiserne Retorte schmolz, ohne dadurch ein Verdampfen des Lithiums erreichen zu können; es dürfte daher dessen Siedetemperatur jedenfalls erst oberhalb 1400° zu suchen sein.

Trägt man in ein Coordinatensystem die Atomgewichte der Alkalimetalle als Abscissen, ihre Siedepunkte als Ordinaten ein, so erhält man eine Curve, welche von Cäsium über Rubidium langsam zum Kalium ansteigt, dann etwas steiler zum Natrium und von hier sehr steil zum Lithium. Die Curve ist ihrem allgemeinen Verlauf nach der Schmelzpunktscurve dieser Metalle ganz ähnlich, erlaubt aber nicht, die Siedetemperaturen durch eine einfache mathematische Formel als Function des Atomgewichtes darzustellen.

---

617. F. Kehrmann: Ueber Azoxonium-Verbindungen.

[Dritte Mittheilung.]

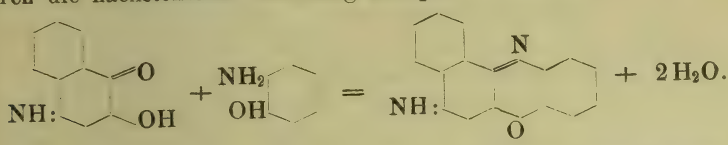
(Eingeg. am 18. October 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

In der zweiten Mittheilung[1]) wurde darauf hingewiesen, dass die von A. Fries[2]) gefundene Bildungsweise des dem Meldola-Blau entsprechenden Phenanthrenfarbstoffs der Azoxoniumreihe als besonderer Fall einer Reaction von allgemeiner Anwendbarkeit betrachtet werden kann, welche in der Azoniumreihe ihr Analogon in der von O. N. Witt[3]) entdeckten allgemeinen Bildungsweise von Azoniumkörpern aus *o*-Diketonen und Monoalkyl-*o*-diaminen findet. Diese Betrachtungsweise eröffnet der synthetischen Forschung auf dem Gebiet des vierwerthigen basischen Sauerstoffs neue Ausblicke.

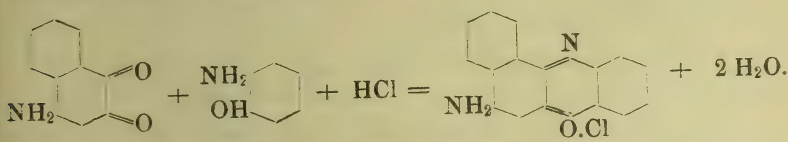
Insbesondere erscheint eine vor längerer Zeit aufgefundene Synthese von Oxazinfarbstoffen[4]), welche auf der Condensation von Oxychinonen mit *o*-Aminophenolen beruht, in ganz neuem Lichte.

[1]) Diese Berichte 38, 2952 [1905]. [2]) D. R.-P. 130743.
[3]) Diese Berichte 20, 1183 [1887]. [4]) Diese Berichte 26, 2375 [1893].

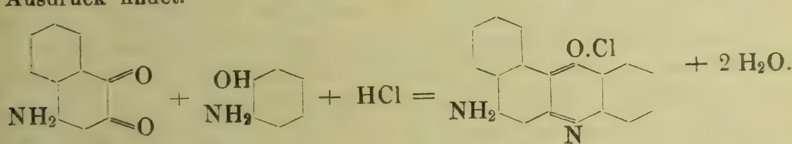
So ist beispielsweise die Condensation von dem damals[1]) als Oxynaphtochinonimid aufgefassten Körper mit *o*-Aminophenol früher durch die nachstehende Gleichung interpretirt worden.



Da indessen Oxynaphtochinonimid zu den tautomeren Substanzen gehört und in vielen Beziehungen sich wie 4-Amino-1.2-naphtochinon verhält, so kann man die Gleichung unter Hinzunahme eines Säuremoleküls auch so schreiben:

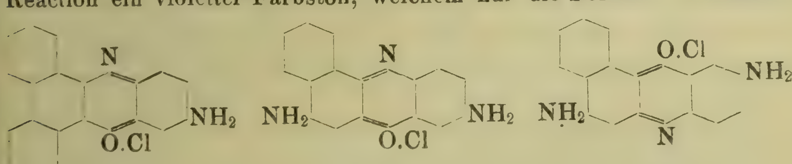


So aufgefasst, fällt diese Condensation unter die erwähnte allgemeine Bildungsweise, und man kann dann weiter schliessen, dass auch Acetamino-β-naphtochinon, welches keine tautomere Natur hat, sich mit *o*-Amino-phenolen zu Azoxoniumkörpern vereinigen wird. Die neue Betrachtungsweise lässt indessen noch einen anderen Verlauf der Condensation voraussehen, welcher in der folgenden Gleichung seinen Ausdruck findet.



Gemeinsam mit Hrn. Otto Nydegger habe ich zunächst eine Versuchsreihe mit dem Oxy-*p*-phenylendiamin ($NH_2 : NH_2 : OH$ = 1 : 4 : 2) durchzuführen begonnen und dieses *o*-Aminophenol-Derivat mit einigen *o*-Chinonen condensirt.

Mit Phenanthrenchinon entsteht dabei in allerdings wenig glatter Reaction ein violetter Farbstoff, welchem nur die Formel I zukommen



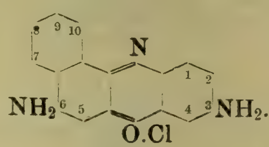
I. II. III.

[1]) Diese Berichte 28, 355 [1895].

kann. Mit 4-Amino-1.2-naphtochinon bildet sich bedeutend glatter ein blauvioletter Farbstoff (F. II), welcher als der Stammkörper des Nilblaus[1]), des Neumethylenblaus G. G.[2]), der Cyanamine[3]) und wohl auch noch weiterer, blauer, im Handel erschienener Oxazinfarbstoffe von bisher nicht allgemein bekannter Constitution aufzufassen ist. Neben demselben entsteht eine schwarze, unlösliche Substanz, welche wahrscheinlich in Folge secundärer Zersetzung aus dem primär gleichzeitig gebildeten Isomeren (F. III) hervorgeht. Mit 4-Anilino-β-naphtochinon entsteht ein grünblaues Phenylderivat des Vorigen.

Experimenteller Theil.

Chlorid des 3.6-Diamino-naphto-phenazoxoniums,



11.4 g Diaminophenoldichlorhydrat (Darstellung[4])) und 10 g 4-Amino-1.2-naphtochinon[5]), beide fein gepulvert, wurden mit 200 ccm Alkohol während 9 Stunden rückfliessend zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich alsbald dunkelblau und fluorescirt roth. Nach dem Erkalten wird mit dem gleichen Volum stark verdünnter Salzsäure vermischt, nach 12 Stunden abgesaugt, mit sehr verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen. Der Niederschlag, welcher die Hauptmenge des Farbstoffs als in kaltem Wasser wenig lösliches Chlorid enthält, wird wiederholt mit siedendem Wasser unter Zusatz je eines Tropfens Salzsäure ausgezogen und die vereinigten Extracte mit Salzsäure gefällt. Die Fällung wird noch 2—3 Mal in gleicher Weise behandelt, wobei anfangs in beträchtlicher Menge eine schwarze, unlösliche Substanz auf dem Filter zurückbleibt, und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt. Aus der prächtig roth fluorescirenden, filtrirten und dann eingeengten alkoholischen Lösung krystallisirt schliesslich reines Chlorid in feinen, metallgrünen Nädelchen, welche Krystallwasser enthalten und dasselbe bei 130° vollkommen abgeben.

Die Analyse des bei dieser Temperatur getrockneten Salzes ergab:

$C_{16}H_{12}N_3OCl$.	Ber. C 64.54,	H 4.03,	N 14.12.
	Gef. » 64.01,	» 4.14,	» 13.74.

In kaltem Wasser löst sich das Chlorid ziemlich wenig, weit leichter in heissem mit violetter Farbe und dunkelrother Fluorescenz.

[1]) D. R.-P. 45268. Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik.

[2]) L. Cassella & Co. D. R.-P. 54658 (M. Hoffmann u. A. Weinberg).

[3]) R. Nietzki, Organ. Farbstoffe, III. Aufl., S. 197.

[4]) Diese Berichte 30, 2098 [1897].

[5]) Diese Berichte 27, 3340 [1894], Anmerkung.

Die alkoholische Lösung ist blau mit sehr starker rother Fluorescenz. Die rothbraune Lösung in englischer Schwefelsäure wird auf Zusatz von wenig Wasser zunächst gelb, welche Farbe erst nach sehr starkem Verdünnen und theilweisem Neutralisiren der Säure in violett umschlägt. Die rothbraune Farbe entspricht dem dreisäurigen Salz, die gelbe demjenigen zweisäurigen, in welchem neben dem Oxonium-Sauerstoff noch die im Benzolkern befindliche Aminogruppe abgesättigt ist, und endlich die violette dem einsäurigen Oxoniumsalz mit freien Aminogruppen. Die Thatsachen, auf welche sich diese Anschauung gründet, werden bei anderer Gelegenheit discutirt werden.

Tannirte Baumwolle wird durch die wässrige Lösung dieses einfachsten Nilblaus schön blauviolett gefärbt. Die Färbung ist gut seifenecht und mässig lichtecht. Der Ton ist deutlich röther als derjenige des Tanninlacks von Lauth'schem Violett.

Die aus Phenanthrenchinon und Anilino-β-naphtochinon erhaltenen Farbstoffe werden später beschrieben werden.

Genf. 12. October 1905. Universitätslaboratorium.

---

618. Emil Fischer und Karl Raske: Verwandlung der β-Vinyl-acrylsäure in Diamino-valeriansäure.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. October 1905.)

Aehnlich der Sorbinsäure[1]) nimmt ihr niederes Homologe, die β-Vinylacrylsäure, bei höherer Temperatur 2 Mol. Ammoniak auf, und es entsteht eine stark alkalische Aminosäure, die nach Bildung, Eigenschaften und Analyse des Pikrats eine Diaminovaleriansäure ist. Von dem gleich zusammengesetzten inactiven Ornithin scheint die Verbindung verschieden zu sein, denn wir haben die für jenes charakteristische Dibenzoylverbindung nicht erhalten können. Andererseits müssen wir bemerken, dass die Einheitlichkeit des von uns erhaltenen neuen Körpers nicht gewährleistet ist, und dass ein etwaiger Gehalt an Ornithin sich der Beobachtung hätte entziehen können.

Bei der trocknen Destillation unter vermindertem Druck liefert die Diaminosäure gerade so wie das Homologe aus der Sorbinsäure unter Abspaltung von Ammoniak ein krystallinisches Product von der Formel C_5H_7NO, das wir als das Anhydrid einer Aminopentensäure betrachten. Leider war die Ausbeute so schlecht, dass wir nicht

[1]) Diese Berichte 37, 2357 [1904].

entscheiden konnten, ob es das Dihydroderivat des Pyridons oder ein ungesättigter Abkömmling des Pyrrolidons ist. Aus seiner Bildung kann man aber mit einiger Wahrscheinlichkeit schliessen, dass in der Diaminovaleriansäure eine Aminogruppe in γ- oder in δ-Stellung steht.

Wenn wir diese Beobachtungen trotz der offenbaren Lückenhaftigkeit veröffentlichen, so geschieht es, weil wir bei der schwierigen Beschaffung der β-Vinylacrylsäure vorläufig nicht in der Lage sind, sie zu vervollständigen.

Darstellung der Diamino-valeriansäure.

10 g β-Vinylacrylsäure, die nach dem Verfahren von Döbner[1]) ganz frisch bereitet war, wurde mit 150 g bei 0° gesättigtem, wässrigem Ammoniak in einem dickwandigen, sehr sorgfältig verschraubten, eisernen Rohr 20 Stunden im Volhard'schen Petroleumofen auf 150° erhitzt. Die Reactionsflüssigkeit war gelblich gefärbt und durch Eisenoxydflocken getrübt. Sie wurde unter vermindertem Druck verdampft, dann in Wasser gelöst, von den Eisenverbindungen abfiltrirt und zur möglichst völligen Entfernung des Ammoniaks wieder unter vermindertem Druck stark eingedampft.

Die rohe Diaminovaleriansäure bildet einen dunkelbraunen Syrup, der in Wasser und Methylalkohol leicht, dagegen in Aethylalkohol ziemlich schwer löslich ist. Zur Reinigung dient am besten das schwer lösliche Phosphorwolframat. Für seine Gewinnung löst man die aus 10 g β-Vinylacrylsäure erhaltene Diaminoverbindung in 70 ccm Wasser und fügt eine concentrirte Lösung von Phosphorwolframsäure hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Dazu sind ungefähr 85 g Phosphorwolframsäure nöthig. Die in der Lösung verbleibende organische Substanz beträgt ungefähr 10 pCt. der angewandten β-Vinylacrylsäure. Sie lässt sich nach Entfernung der Phosphorwolframsäure durch Baryt und des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure als Syrup isoliren, ist aber nicht weiter untersucht worden.

Das gefällte Phosphorwolframat wird scharf abgesaugt, dann gepresst, nochmals mit kaltem Wasser angerieben, und das Absaugen und Pressen wiederholt.

Um jetzt noch beigemengte, leichter lösliche Producte zu entfernen, haben wir den Niederschlag wiederum in der 20-fachen Menge Wasser suspendirt und 24 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt, wobei noch 10 pCt. in Lösung gingen. Da der Niederschlag durch diese Operation sehr feinpulvrig geworden war, so wurde er erst durch Centrifugiren und schliesslich durch Absaugen und Pressen von der Flüssigkeit befreit.

[1]) Diese Berichte 35, 1136 [1902].

Für die Gewinnung der freien Diaminosäure wurde das gereinigte Phosphorwolframat mit 700 g Wasser und 140 g krystallisirtem Barythydrat 4—5 Stunden unter häufigem Umrühren auf dem Wasserbade erhitzt, dann die filtrirte Lösung mit Kohlensäure gesättigt, nach dem Aufkochen filtrirt, das Filtrat unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand mit Methylalkohol aufgenommen. Beim Verdunsten der von den unlöslichen Baryumsalzen filtrirten, methylalkoholischen Lösung blieb die Diaminovaleriansäure als dunkelgelber Syrup zurück. Die Ausbeute betrug 70—80 pCt. der angewandten β-Vinylacrylsäure. Das Präparat kann noch sehr geringe Mengen Baryt enthalten, der durch genaue Fällung mit Schwefelsäure zu entfernen ist.

Die Krystallisation der Diaminosäure ist uns bisher nicht gelungen. Sie ist leicht löslich in Wasser und in Methylalkohol, schwer löslich in Aethylalkohol und unlöslich in Aether. Ihre wässrige Lösung reagirt stark alkalisch und wird durch Quecksilberchlorid gefällt. Phosphorwolframsäure erzeugt sowohl in der wässrigen, wie in der schwefelsauren Lösung einen starken Niederschlag, der im ersten Fall recht voluminös, im zweiten Fall körnig und dichter ist. Die salzsaure Lösung der Diaminosäure giebt weder mit Gold-, noch mit Platin-Chlorid eine Fällung.

Pikrat. Die Salze der Diaminovaleriansäure mit den Mineralsäuren haben ebenso schlechte Eigenschaften wie die Base selbst. Schöner ist das Pikrat. Versetzt man die nicht zu verdünnte Lösung der Base mit Pikrinsäure, so bildet sich beim Erwärmen eine dunkelgelbe, klare Lösung, und beim Erkalten fällt ein braunes Oel aus, das erst beim längeren Reiben unter gleichzeitiger starker Abkühlung zu einem gelben, krystallinischen Pulver erstarrt. Es löst sich in Wasser mit dunkelgelber Färbung und fällt beim Erkalten zunächst wieder als Oel aus, das aber allmählich erstarrt. Je nach der Darstellung haben wir nun für dieses Pikrat verschiedene Zahlen gefunden, von denen die einen auf ein Dipikrat, die anderen auf ein Monopikrat stimmen.

Das erste wurde merkwürdiger Weise erhalten, als die Menge der angewandten Pikrinsäure noch nicht ganz 1 Mol. entsprach. Es wurden nämlich 2.5 g der syrupösen Diaminosäure mit der gleichen Menge Pikrinsäure in 10 ccm heissem Wasser gelöst. Die Ausbeute an krystallinischem Pikrat betrug 2.8 g. Nachdem das Präparat noch zwei Mal aus heissem Wasser umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet war, schmolz es bei 185° (corr.), und dieser Schmelzpunkt änderte sich nicht beim weiteren Umlösen.

0.1830 g Sbst.: 0.2345 g CO_2, 0.0537 g H_2O. — 0.1333 g Sbst.: 0.1695 g CO_2, 0.0409 g H_2O. — 0.1394 g Sbst.: 23.4 ccm N (22°, 765 mm).

$C_5H_{12}N_2O_2(C_6H_3N_3O_7)_2$ (Mol.-Gew. 590).

	C	H	N
Ber.	34.58,	3.05,	18.98.
Gef.	34.95, 34.68,	3.28, 3.43,	19.30.

Beim zweiten Versuch wurde, um die Ausbeute zu erhöhen, die Menge der Pikrinsäure grösser gewählt, also 2 g Diaminosäure mit 4 g Pikrinsäure in 10 ccm Wasser gelöst. Die Ausbeute des krystallinischen Productes betrug dann zunächst 5.2 g. Um sicher zu sein, dass keine überschüssige Pikrinsäure dem Salz beigemengt sei, haben wir das Präparat jetzt wiederholt mit Benzol ausgekocht, wobei die Ausbeute auf 3.4 g zurückging.

Dies Product zeigte nun keinen bestimmten Schmelzpunkt, denn es begann schon bei 130° sich aufzublähen und schmolz vollständig zwischen 160° und 170° zu einer dunkelgelben Flüssigkeit. Die Analyse gab hier Zahlen, die am besten auf ein Monopikrat stimmen.

0.1733 g Sbst.: 0.2329 g CO_2, 0.0617 g H_2O. — 0.1566 g Sbst.: 0.2121 g CO_2, 0.0557 g H_2O. — 0.1545 g Sbst.: 26 ccm N (21°, 758 mm).

$C_5H_{12}N_2O_2.C_6H_3N_3O_7$ (Mol.-Gew. 361).

Ber.	C 36.56,	H 4.15,	N 19.39.
Gef.	» 36.65, 36.94,	» 3.95, 3.95,	» 19.20.

Wir bemerken dazu, dass die beiden Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmungen mit Präparaten verschiedener Darstellung ausgeführt sind. Vorausgesetzt, dass die ursprüngliche Diaminosäure ein einheitliches Präparat ist, würden also zwei Pikrate existiren, und wir glauben, hier darauf aufmerksam machen zu sollen, dass Schulze und Winterstein[1]) die gleiche Möglichkeit für das Ornithin annehmen. Andererseits aber müssen wir hier nochmals darauf hinweisen, dass unsere Diaminosäure auch ein Gemisch verschiedener Isomeren sein kann; denn die eben beschriebenen Pikrate sind nicht schön genug, um sicher als einheitliche Stoffe betrachtet zu werden.

Amino-pentensäure-anhydrid, C_5H_7NO.

Wie schon erwähnt, wird die Diaminovaleriansäure bei höherer Temperatur unter Abspaltung von Wasser und Ammoniak zersetzt. Bei der Destillation unter stark vermindertem Druck geht dann eine hellgelbe, zum Schluss dunkel gefärbte, dicke Flüssigkeit in die Vorlage über, welche nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt.

Man kann zu diesem Versuch die rohe Diaminosäure verwenden und verfährt am zweckmässigsten auf folgende Art: Die beim Eindampfen der ammoniakalischen Lösung bleibende Diaminosäure wird mit wenig Wasser oder noch besser Methylalkohol in ein Fractionirkölbchen gebracht, die Flüssigkeit verdampft und der Rückstand im Oelbad 2—3 Stdn. auf 150° erhitzt, bis die Ammoniakentwickelung sehr schwach geworden ist. Die dunkel gefärbte Masse, welche beim Abkühlen erstarrt, wird dann ohne weiteres bei möglichst geringem Druck (am besten unter 1 mm) destillirt. Das Destillat ist anfangs

---

[1]) Zeitschr. für physiolog. Chem. 34, 128.

fast farblos, wird zum Schluss dunkelbraun und erstarrt meist nach 1—2 Stunden krystallinisch. Die Ausbeute betrug ca. 5 g aus 10 g β-Vinylacrylsäure. Seine wässrige Lösung reagirte sauer und wurde deshalb bei 40—50° mit Calciumcarbonat neutralisirt, filtrirt und im Vacuum eingedampft. Von diesem Rückstand blieben bei wiederholtem Auskochen mit hochsiedendem (100—120°) Ligroïn ca. 0.5 g als dunkelbraune, ölige Masse zurück, sodass 4.5 g in Lösung gegangen waren. Diese schieden sich beim starken Abkühlen als farblose, derbe, nadelförmige Krystalle ab, waren aber noch stark verunreinigt durch ölige Beimischungen. Aus der Mutterlauge liessen sich nur noch geringe Mengen erhalten. Um die öligen Theile zu entfernen, haben wir die Krystalle zwischen Fliesspapier abgepresst. Da der Schmelzpunkt ein ziemlich niedriger ist und durch die Verunreinigungen noch herabgesetzt wird, war es bei Sommertemperatur nothwendig, die Porzellanplatten der Presse vorher durch eine Kältemischung zu kühlen; doch auch dann traten noch sehr erhebliche Verluste ein und die Ausbeute schwankte bei den einzelnen Versuchen zwischen 0.9 und 1.1 g aus 10 g β-Vinylacrylsäure.

Zur völligen Reinigung wurde die Substanz in wasserfreiem, warmem Aether gelöst, mit wenig frisch destillirtem Ligroïn (Sdp. 65—80°) versetzt. der Aether verdunstet und die Krystallisation durch Einstellen in eine Kältemischung vervollständigt.

So dargestellt, bildet das Aminopentensäureanhydrid farblose, derbe Nadeln vom Schmp. 51—53° (corr.); leicht löslich in Wasser, Aethylalkohol, Essigester, Benzol, Pyridin, schwerer in Aether und recht schwer in kaltem Ligroïn. Die wässrige Lösung reagirt auf Lakmus ganz schwach sauer.

Für die Analyse wurde im Vacuum zuerst über Paraffin, dann über Schwefelsäure getrocknet.

0.1787 g Sbst.: 0.4041 g CO_2, 0.1187 g H_2O. — 0.1392 g Sbst.: 17.7 ccm N (25°, 755 mm).

C_5H_7NO (Mol.-Gew. 97). Ber. C 61.85, H 7.22, N 14.44.
Gef. » 61.68, » 7.38, » 14.18.

Die Verbindung ist dem aus Sorbinsäure gewonnenen Aminohexensäure-anhydrid[1]) sehr ähnlich. Sie wird ebenso wie jenes durch Kochen mit Basen in eine Verbindung vom Charakter der Aminosäuren verwandelt.

Zu dem Zweck wurden 0.5 g mit 5 g Wasser und 2.5 g krystallisirtem Baryumhydroxyd im silbernen Rohr 4 Stdn. auf 100° erhitzt, dann der Baryt durch Kohlensäure gefällt, nach dem Aufkochen filtrirt und die Lösung zur Trockne verdampft. Der Rückstand war

[1]) Diese Berichte 37, 2357 [1904].

ein schwach gelber Syrup, der sich leicht in Wasser, aber fast garnicht in absolutem Alkohol löste und dessen wässrige Lösung Kupferoxyd beim Kochen mit tiefblauer Farbe aufnahm.

Ueber die Zusammensetzung und Structur dieser Aminosäure können wir keine Angaben machen, da Materialmangel ihre ausführliche Untersuchung verhindert hat. Jedenfalls ist sie aber verschieden von der α-Pyrrolidincarbonsäure. Das verdient hervorgehoben zu werden, da die analoge, aus Amino-hexensäure-anhydrid durch Aufspalten mit Baryt erhaltene Substanz eine gewisse Aehnlichkeit mit der Pyrrolidincarbonsäure zu haben schien, die aber wohl nur zufällig gewesen ist.

---

619. L. W. Winkler: Die Darstellung reinen Aethylalkohols.

[Mittheilung aus dem Univers.-Labor. des Hrn. Prof. C. v. Than in Budapest.]

(Eingegangen am 25. October 1905.)

Der käufliche »absolute Alkohol« enthält bekanntlich immer noch 1—2 pCt. Wasser, ferner ist er auch gewöhnlich aldehydhaltig. Verfasser benöthigte zu seinen absorptiometrischen Versuchen vollständig reinen Aethylalkohols. Die zur Entwässerung gewöhnlich verwendeten Verfahren (Entwässern mit Kalk, Baryt, Natrium) ergaben kein befriedigendes Resultat, ebenso gelang es nicht, durch fractionirte Destillation den Aldehyd vollständig zu entfernen. Eben deshalb wurde das weiter unten beschriebene Verfahren ausgearbeitet, welches zur Reinigung des zu wissenschaftlichen Zwecken bestimmten Aethylalkohols besonders geeignet erscheint.

Zur Entfernung des Aldehyds bewährte sich Silberoxyd. Wird nämlich aldehydhaltiger Weingeist mit Silberoxyd versetzt und darin auch etwas Alkalihydroxyd gelöst, so ist der Weingeist nach mehrtägigem Stehen aldehydfrei. Das Silberoxyd oxydirt unter diesen Umständen, der allbekannten Reaction entsprechend, den Aldehyd zu Essigsäure, welche dann durch das Alkali gebunden wird. Zum Entfernen des Wassers bewährte sich metallisches Calcium. Dieses Metall wird seit 1—2 Jahren auf elektrolytischem Wege in Bitterfeld fabriksmässig dargestellt, sodass seiner praktischen Anwendung nichts mehr im Wege steht. Das zu den Vorversuchen benützte Calcium verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Dr. Béla v. Lengyel in Budapest. Die Versuche wurden dann in grösserem Maassstabe wiederholt, wozu die elektrochemischen Werke in Bitterfeld mir eine genügende Menge des Metalls zur Verfügung zu stellen die Güte hatten.

Im Folgenden ist die Bereitung des reinen Aethylalkohols detaillirt angegeben:

Das zur Alkoholreinigung benöthigte Silberoxyd wird aus Silbernitrat dargestellt, dessen Lösung zu überschüssiger Lauge gegossen wird; nach dem Auswaschen wird der Niederschlag bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Damit das Silberoxyd seine Wirkung ausübe, muss es im Alkohol möglichst vertheilt werden. Das trockne Oxyd wird in einem Porzellanmörser mit wenig Alkohol gut zerrieben und dann erst dem übrigen Alkohol zugesetzt. Die Menge des zu verwendenden Silberoxyds hängt natürlicherweise vom Aldehydgehalte des Alkohols ab. Der dem Verfasser zur Verfügung stehende absolute Alkohol war verhältnissmässig sehr reich an Aldehyd, sodass auf 1 L Alkohol einige Gramme Silberoxyd nöthig waren; zumeist wird aber eine viel geringere Menge Silberoxyd genügen. Vom Alkalihydroxyd genügen 1—2 g pro Liter. Der Alkohol wird unter öfterem Zusammenschütteln mit dem Silberoxyde einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bis eine vom Niederschlage abgegossene Probe keine Aldehydreaction mehr giebt. Auf Aldehyd prüfen wir in üblicher Weise mit ammoniakalischer Silberlösung[1]); 10 ccm des Alkohols werden mit gleich viel Wasser verdünnt, darauf mit 1—2 ccm Reagens versetzt und ohne Erwärmen einige Stunden im Dunkeln stehen gelassen. Ist der Alkohol schon aldehydfrei, so bleibt die Flüssigkeit farblos.

Die Entwässerung erfolgt, wie schon erwähnt, mit metallischem Calcium. Das compacte Metall ist auf absoluten Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur fast wirkungslos. Wird jedoch das Metall entsprechend zerkleinert und der Alkohol bis zum Kochpunkte erhitzt, so tritt kräftige Reaction ein. Die Umsetzung verläuft um so rascher, je weniger Wasser der »absolute Alkohol« enthält; aber auch mit gewöhnlichem Alkohol (90—95 pCt.), ist die Reaction wieder kräftiger. Die von der Fabrik bezogenen, äusserlich mit Calciumchlorid, Calciumnitrid usw. bedeckten Calciumstücke werden in verdünnten Weingeist (70 pCt.) getaucht, darauf mit einer Drahtbürste rein gescheuert und, im Schraubstock gefasst, mit einer Raspel bearbeitet. Die so erhaltenen groben Feilspähne schütten wir in eine trockne Flasche; wird diese mit einem Gummistöpsel verschlossen, so bleiben die Feilspähne monatelang ganz unverändert.

Es ist am besten, den Alkohol im Destillirapparate selbst mit den Calciumspähnen reagiren zu lassen. Man wählt zweckmässig einen Destillirapparat ohne Korkstöpsel. Als Destillirkolben benützt man einen solchen, der mit einem langen, ca. 1 cm weiten Halse versehen ist, welcher mit einem äusserlich darüber gestülpten Gummischlauchstückchen mit dem Kühler verbunden wird, dessen abwärts gebogenes Kühlrohr am oberen Ende auch ca. 1 cm weit ist. Auf 1 L zu entwässernden, käuflichen, absoluten Alkohols sind ca. 20 g Calciumspähne zu nehmen. Man erwärmt den beschickten Kolben am Wasserbade so weit, dass die Reaction möglichst lebhaft wird, jedoch Alkohol kaum überdestillirt. Nach mehrstündigem Erwärmen, nachdem die Wasserstoffentwickelung fast aufgehört hat, wird der Alkohol abdestillirt. Der so

[1]) E. Schmidt, Pharmaceutische Chemie, IV. Aufl., B. II, S. 217a.

erhaltene Alkohol ist in der Regel ca. 99.9-procentig. Um auch die letzten Spuren Wasser zu entfernen, destillirt man ihn nochmals mit Calcium, jedoch genügen jetzt einige Gramme Calcium pro Liter. Beim Erwärmen muss man bei der zweiten Destillation behutsam sein, damit die Reaction nicht allzu heftig werde; sie ist in einer Stunde beendigt. Sollten die ersten Antheile des Destillates einen fremden Nebengeruch haben, so werden diese gesondert aufgefangen. Der überdestillirende Alkohol wird mit einer Chlorcalciumröhre von der Luftfeuchtigkeit geschützt.

Das metallische Calcium ist als Wasserentziehungsmittel darum so wirksam, weil sich in absolutem Alkohol fast unlösliches Calcium-Hydroxyd und -Oxyd bildet; verwenden wir dagegen Natrium, so bleibt das gebildete Natriumhydroxyd gelöst. Beim Arbeiten mit Calcium kann das Fortschreiten der Entwässerung augenscheinlich verfolgt werden. Ist noch ziemlich viel (1—2 pCt.) Wasser im Alkohol und wird verhältnissmässig wenig Calcium genommen, so scheidet sich ein gelatinöser Niederschlag ab; sind nur mehr Spuren Wasser zugegen, so ist der Niederschlag mehr pulverförmig; ist endlich der Alkohol wasserfrei, so löst sich das Calcium fast vollständig.

Es sollen nun die Resultate einiger Messungen an dem Alkohol mitgetheilt werden, der nach dem beschriebenem Verfahren gereinigt war.

Der vom Droguisten bezogene »absolute Alkohol« hatte bei $15^0/15^0$ das spec. Gewicht 0.7984, enthielt also ca. 98.7 pCt. Aethylalkohol. Nach Entfernen des Aldehyds wurde der Alkohol mit 2 pCt. Calcium destillirt. Das spec. Gewicht des so erhaltenen Alkohols wurde bei $20^0/4^0$ zu 0.7897 gefunden, derselbe ist also ca. 99.9-procentig. Der Alkohol wurde abermals und zwar mit 0.5 pCt. Calciumspähnen destillirt, wobei nach Möglichkeit die Luftfeuchtigkeit abgehalten wurde. Das anfängliche Destillat wurde verworfen. Mit dem so gereinigten Alkohol wurden dann genaue Bestimmungen des spec. Gewichtes vorgenommen, und zwar in einem Pyknometer von ca. 250 ccm. Besonderes Gewicht wurde auf das Einhalten der Temperatur gelegt. Die Temperatur wurde mit einem in $^1/_{10}{}^0$ getheilten, feinen Geissler'schen Thermometer gemessen, das nach einem, durch die Reichsanstalt geaichten Normal-Thermometer corrigirt wurde. Für die Messungen bei 0^0 diente reines Eis als Kühlmittel. Die Resultate der Messungen enthält folgende Tabelle (die Gewichte beziehen sich auf luftleeren Raum).

t Grad	Gewicht des Alkohols g	Gewicht des Wassers g	Spec. Gew. bezog. auf Wasser von t^0	Spec. Gew. bezog. auf Wasser von 4^0
0.00	200.679	248.856	0.80641	0.80630
10.07	198.620	248.886	0.79804	0.79782
20.07	196.549	248.576	0.79070	0.78932
30.07	194.452	247.998	0.78409	0.78072

Der Alkohol wurde darauf nochmals mit 0.5 pCt. Calcium destillirt und neuerdings die Bestimmung des spec. Gewichtes vorgenommen:

0.00°	200.672 g	248.853 g	0.80639	0.80628
10.07°	198.603 »	248.881 »	0.79798	0.79777
20.07°	196.547 »	248.571 »	0.79070	0.78932
30.07°	194.460 »	248.002 »	0.78410	0.78074

Das spec. Gewicht änderte sich also nicht mehr, der Alkohol war dementsprechend wasserfrei. Als Endresultat sollen die Mittelwerthe gelten, aus welchen sich folgende Interpolationsformel ableitet, die also das spec. Gewicht des reinen Aethylalkohols auf luftleeren Raum und auf Wasser von 4° bezogen, zwischen 0° und 30° angiebt:

$$\text{Spec. Gewicht } 0\text{—}30^0 = 0.80629 - 0.000838\,t - 0.0000004\,t^2.$$

In der weiter folgenden Tabelle finden wir die spec. Gewichte von 5 zu 5 Grad, mit dieser Formel berechnet und mit den Werthen Mendelejeff's[1]) verglichen:

Spec. Gewicht des Aethylalkohols
bezogen auf luftleeren Raum; Wasser von 4° = 1.

t Grad	nach Mendelejeff	nach Verfasser's Versuchen
0	0.80625	0.80629
5	0.80207	0.80209
10	0.79788	0.79787
15	0.79367	0.79363
20	0.78945	0.78937
25	0.78522	0.78509
30	0.78096	0.78079

Wie ersichtlich, sind meine Zahlen bis etwa 15° mit den Mendelejeff'schen Daten so gut wie identisch; oberhalb dieser Temperatur sind meine Zahlen etwas kleiner.

Es wurde auch der Siedepunkt des reinen Aethylalkohols bestimmt:

Barometerstand	Siedepunkt
743.5 mm	77.81°
754.9 »	78.20°
757.8 »	78.29°

Der Siedepunkt des reinen Aethylalkohols ist also bei verschiedenem Barometerstand der folgende (1 mm Druckänderung entspricht 0.034° Siedepunktsänderung):

---

[1]) Phys.-chemische Tabellen, III. Aufl., S. 359.

Barometerstand	Siedepunkt
740.0 mm	77.69°
745.0 »	77.86°
750.0 »	78.03°
755.0 »	78.20°
760.0 »	78.37°
765.0 »	78.54°

Endlich möchte ich noch bemerken, dass die Fachwerke die Hygroskopicität des wasserfreien Alkohols stark übertreiben. Versuchsweise wurden etwa 200 ccm wasserfreien Alkohols in ein Becherglas geschüttet; das Becherglas blieb dann unbedeckt ¼ Stunde im Laboratorium stehen, darauf wurde das spec. Gewicht des Alkohols von neuem bestimmt. Der Versuch ergab, dass unter den angegebenen Verhältnissen der Alkohol nicht einmal 0.1 pCt. Wasser angezogen hatte.

---

620. The Svedberg: Ueber die elektrische Darstellung einiger neuen colloïdalen Metalle.

(Eingegangen am 2. November 1905.)

Für die Herstellung reiner Metallsole hat man sich bekanntlich mit grossem Erfolg der elektrischen Kathodenzerstäubung bedient. Bredig[1]) stellte zuerst mit Hülfe des Lichtbogens die Hydrosole des Goldes, des Silbers, der Platinmetalle und des Cadmiums dar. Andere Metalle, wie Quecksilber, Kupfer etc., wurden dabei nur zu groben Suspensionen zerstäubt. Später ist es J. Billitzer[2]) gelungen, theils durch eine Modification der Bredig'schen Methode, theils durch eine eigenthümliche Elektrolyse colloïdales Kupfer, Quecksilber und Blei, vorübergehend auch Eisen, Nickel und Aluminium zu gewinnen. Versucht man jedoch, mit diesen Methoden weiterzugehen, so stösst man auf grosse Schwierigkeiten. Die leicht oxydablen Metalle sind natürlich als Hydrosole kaum darstellbar, wenigstens sehr unbeständig, wie auch schon von Billitzer hervorgehoben wurde.

Wenden wir uns jetzt zu den Metallorganosolen. Auf diesem Gebiete ist nicht viel publicirt. Schneider[3]) hat durch mehrmonatliches Dialysiren einer wässrigen Lösung mit absolutem Alkohol das Alkosol

[1]) Zeitschr. für angew. Chem. 1898, 951; Zeitschr. für physikal. Chem. 32, 127 [1902].

[2]) Diese Berichte 35, 1929—1935 [1902].

[3]) Diese Berichte 25, 164—167 [1892].

des Silbers dargestellt[1]). Weiter sei erwähnt ein Versuch von Blake[2]). Er taucht zwei Silberelektroden in Aethylalkohol und erhält bei einer Spannung von 110 Volt ein schwarzes Alkosol ohne Lichtentwickelung. Dieser Versuch scheint mir sehr bemerkenswerth als das erste Bestreben, auf directem Wege reine Metallorganosole zu gewinnen. Leider ist es kaum zu hoffen, dass er zu einer allgemeinen Methode ausgearbeitet werden könne. Ich habe den Blake'schen Versuch nachgemacht und für Aethylalkohol und Methylalkohol bestätigt gefunden. Schon bei Amylalkohol war aber keine Wirkung zu bemerken, obgleich Silberelektroden von 6 qcm einseitiger Oberfläche in 1 mm Abstand verwendet wurden.

So auch bei Aethyläther, Chloroform, Benzol und Aceton. Amalgamirte Zinkelektroden blieben sogar in dem fundamentalen Aethylalkohol völlig intact.

Darnach wurde die Bredig'sche Methode in organischen Flüssigkeiten versucht. Diese erwies sich dabei als fast unbrauchbar. Zwar erhält man nach längerem Stromdurchgang von den weicheren Metallen, wie Silber, verdünnte Sole z. B. in Methylalkohol, Aethylalkohol, Chloroform, Aceton, Aethylacetat. Es scheiden sich aber grosse Mengen von Kohlenstoff aus; die Flüssigkeit wird auch in anderer Hinsicht zersetzt, und die Elektroden schmelzen oder verschweissen, weitere Unannehmlichkeiten, wie Entzündung etc., zu verschweigen. Es ist also unbedingt nothwendig, an den Zerstäubungspunkten des Metalles eine so geringe Stromdichte zu verwenden, dass die Flüssigkeit keine merkliche Zersetzung erleidet. Setzt man aber bei Bredig's Methode die Stromstärke so weit herab, dass keine Kohlenstoffabscheidung mehr stattfindet, so wird die Energie zu gering, um wirkliche Zerstäubung hervorbringen zu können. Nach einer Reihe von vorbereitenden Versuchen ist es mir jetzt gelungen, die nothwendigen Versuchsbedingungen zu realisiren.

Erstes Verfahren.

Das zu zerstäubende Metall wird als Folie in der Lösungsflüssigkeit suspendirt. Als Elektroden verwendet man schwer zerstäubbares Material, wie Eisen und Aluminium; die Potentialdifferenz beträgt etwa 110 Volt. Unter lebhafter Bewegung der Metalltheilchen und intensiver Funkenentwickelung an der ungeheuer grossen Oberfläche zerstäubt das suspendirte Metall. Bemerkenswerth ist, dass die Stromstärke dabei sehr gering ist — mit den gewöhnlichen Ampèremetern kaum messbar. In dieser Weise gelang es mir, colloïdales Zinn

[1]) Vergl. auch Zeitschr. für anorgan. Chem. 3, 78—79 [1893].

[2]) Amer. Journ. of Science 16, 431.

zu gewinnen. Mit dieser Methode gelingt es auch sehr leicht colloïdales Gold, Silber und Blei in verschiedenen Lösungsmitteln und in verschiedenen Concentrationen zu erhalten. Bei den in kathodischer Hinsicht harten Metallen versagt diese Methode jedoch. So ist es z. B. nicht möglich, Aluminiumfolie in Lösung zu bringen, obgleich das Phänomen hinsichtlich der Funkenausbildung etc. völlig analog verläuft.

Zweites Verfahren.

Das Potential muss also gesteigert werden und, damit das Zerfallen der organischen Flüssigkeiten verhindert wird, die Stromstärke entsprechend herabgesetzt werden. Deshalb wurde an der Secundärleitung eines Funkeninductoriums von 12 cm Schlagweite ein Glascondensator von 225 cm^{-2} belegter Oberfläche parallel geschaltet und die Secundärpole zu Elektroden geführt, die in eine Porzellanschale eingetaucht waren. Hier befand sich das Metall in granulirtem Zustande oder als zerschnittener Draht und darüber die Flüssigkeit. Bei Schliessung des Stromes beginnt ein heftiges Funkenspiel zwischen den Theilchen, die Flüssigkeit färbt sich, und in wenigen Minuten ist ein tiefdunkles Sol entstanden. Es ist natürlich von Vortheil, Elektroden und Metalltheilchen von demselben Metalle zu verwenden, jedoch ist der Einfluss der Elektroden sehr gering, wie angestellte Versuche gezeigt haben. Während der Zerstäubung erhält man die eine Elektrode in Bewegung, um ein Zusammenballen der Theilchen zu verhindern. Dieses Verfahren giebt in der Regel zur Entstehung gröberen Metallstaubes keine Veranlassung, und die Lösungen brauchen also nicht filtrirt werden, was bei den leicht coagulirenden Solen von grossem Vortheil ist.

Nach diesen Methoden habe ich schon eine ganze Reihe neuer Colloïde gewonnen.

Colloïdales Magnesium (neues Colloïd) wurde vermittelst der zweiten Methode erhalten. In absolutem Aethyläther bildet es ein olivgrünes Sol, das sehr leicht coagulirt. Die Gefässe und Lösungsmittel müssen also mit peinlicher Sorgfalt gereinigt werden. Das Coagulum ist grünschwarz und löst sich unter lebhafter Wasserstoffentwickelung in verdünnten Säuren.

Colloïdales Zink (bisher nur vorübergehend in Wasser erhalten). Das Aethylätherosol, aus reinstem Material nach der zweiten Methode dargestellt, ist eine braune, ziemlich stabile Flüssigkeit. Schwarzes Coagulum.

Colloïdales Aluminium (neues Colloïd[1])). Dieses Metall ist in kathodischer Hinsicht sehr hart. Es wurde im Colloïdalzustande

[1]) Vergl. J. Billitzer, diese Berichte 35, 1929—35 [1902].

aus zerschnittenem Draht nach der zweiten Methode erhalten, nachdem die erste Methode gegen Aluminiumfolie sich als unwirksam erwiesen hatte. Während bei den übrigen Metallen eine Stromstärke von 5 Ampère bei 10 Volt in der Primärleitung völlig ausreichte, musste diese hier beträchtlich gesteigert werden.

Colloïdales Zinn (neues Colloïd). Aus elektrisch ausgefälltem »Arbor Jovis« nach der ersten Methode gewonnen, bildet es in Methylalkohol ein tiefbraunes Sol. Die ätherische Lösung erhält man auch leicht nach dem zweiten Verfahren aus granulirtem Zinn. Braune Flüssigkeit und schwarzes Coagulum.

Colloïdales Antimon (neues Colloïd) erhält man vermittelst der zweiten Methode. Es ist in kathodischer Hinsicht sehr weich, und das Sol entsteht oft neben grösseren Mengen grober Suspension. Die Lösung in absolutem Aethyläther ist schwarz wie auch das Coagulum.

Colloïdales Eisen (bisher nur vorübergehend erhalten) habe ich nach der zweiten Methode in absolutem Aethyläther als braunschwarze Lösung erhalten, die dem Bredig'schen Platinhydrosol sehr ähnlich ist. Das Eisensol ist ziemlich beständig, setzt aber bei dem geringsten Elektrolytenzusatz ein schwarzes, magnetisches Coagulum ab.

Colloïdales Nickel (bisher nur vorübergehend erhalten). Das Aethylätherosol ist braunschwarz, wie das des Eisens, und demselben auch in anderer Hinsicht ähnlich.

Unter besonders günstigen Versuchsbedingungen ist es mir sogar gelungen, die Alkalimetalle in colloïdaler Lösung zu erhalten. Sie sind begreiflicher Weise ausserordentlich instabil und liessen sich deshalb bisher nur im Entstehungsmomente beobachten. Versuche sind jedoch angestellt worden, die auf die Möglichkeit eines Stabilisirens deutlich hinweisen, und ich hoffe, recht bald Näheres darüber berichten zu können. Wegen des grossen Interesses dieser Frage will ich schon jetzt etwas über die Farbe der colloïdalen Alkalimetalle mittheilen. Das colloïdale Natrium ist violett, das colloïdale Kalium blauviolett, sowohl in Ligroïn, Ligroïn-Naphtalin[1]) als in Aethyläther. Bekanntlich kann man aus den Chloriden der Alkalimetalle auf verschiedenen Wegen blaue Modificationen herstellen, z. B. durch Einwirkung von Kathodenstrahlen oder Tesla-Strömen auf Steinsalz. Diese eigenthümlichen Substanzen hat man als Subchloride Na_2Cl bezw. K_2Cl zu erklären versucht[2]). Andere Forscher, wie Elster und Geitel, haben die Meinung ausgesprochen, die blauen Alkalimetallchloride seien feste colloïdale Lö-

[1]) Vergl. Heumann-Kühling, Anleitung zum Experimentiren.

[2]) E. Wiedemann und S. C. Schmidt, Wied. Ann. 64, 78 [1898].

sungen der Metalle in Chlornatrium und Chlorkalium. Der Umstand, dass die von mir hergestellten Natrium- und Kalium-Colloïde eine violette bezw. blaue Farbe zeigen, erscheint mir als eine recht gute Stütze der Theorie von Elster und Geitel und spricht gegen die Meinung Wiedemann's.

Endlich habe ich meine Methoden auch an einigen Metallen geprüft, die schon vorher im Colloïdalzustande erhalten wurden, wenn auch mit Ausnahme des Silbers nicht als Organosole.

Colloïdales Kupfer wurde nach der zweiten Methode als schwarzes Aethylätherosol mit einem Stich in's Blaugrün erhalten.

Colloïdale Kupfer-Zink-Legirung. Sogenanntes unechtes Blattgold wurde nach der ersten Methode behandelt und gab dabei ein cacaobraunes Methylalkosol. Das ausgeschiedene Coagulum zeigte sowohl Kupfer- als Zink-Reactionen.

Colloïdales Silber. Aus echtem Blattsilber in Methyl- und Aethyl-Alkohol nach der ersten Methode gewonnen, stellte es eine olivgrüne Flüssigkeit dar.

Colloïdales Gold. Blattgold lieferte in Methyl- und Aethyl-Alkohol, sowie in Aethyläther in ein blauviolettes Sol.

Colloïdales Blei. Aus Bleifolie gewinnt man vermittelst der ersten Methode leicht in Methylalkohol ein sehr schönes, im durchfallenden Lichte tiefbraunes, im reflectirten blauschwarzes Sol.

Colloïdales Wismuth. Zweite Methode, braunes Aethylätherosol.

Alle nach diesen Methoden dargestellten Metalllösungen sind in dünnen Schichten völlig klar. Sie zeigen bei intensiver Beleuchtung den Tyndall'schen Lichtkegel, wie Bredig's elektrische Silber-Sole.

Das oben Mitgetheilte dürfte die Fruchtbarkeit dieses Verfahrens darlegen. Die nähere Ausarbeitung der Methoden, sowie die Prüfung anderer Formen der elektrischen Energie zum selben Zwecke wird fortgesetzt. Ultramikroskopische Untersuchungen der neuen Colloïde und Bestimmung der wichtigsten physiko-chemischen Constanten sind gleichfalls in Angriff genommen. Ich muss mir deshalb bis auf weiteres das Recht einer ungestörten Arbeit ausbitten.

Upsala, Universitätslaboratorium, October 1905.

621. H. Kiliani: Ueber Digitalonsäure.

[Aus der medicin. Abtheilung des Universitäts-Laboratoriums Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 31. October 1905.)

Bei der Spaltung von Digitalinum verum entsteht neben *d*-Glucose ein Zucker $C_7H_{14}O_5$ (Digitalose), dessen Zusammensetzung aus der Untersuchung seines Oxydationsproductes, der Digitalonsäure $C_7H_{14}O_6$, abgeleitet wurde [1]). Letztere liefert bei der Oxydation mittels Silberoxyd Essigsäure und keine Glykolsäure, sie enthält also ein CH_3 und kein $CH_2.OH$; der Reductionsversuch mittels Jodwasserstoff hatte damals kein befriedigendes Resultat ergeben. Jetzt ist es gelungen, die Digitalonsäure abzubauen zu einer Trioxyadipinsäure, und diese unterscheidet sich von der aus Metasaccharin gewinnbaren Säure gleicher Zusammensetzung [2]) so wesentlich, dass dies wohl kaum durch optische Metamerie (*cis*- und *trans*-Stellung von Hydroxylen) zu erklären sein dürfte; es ist vielmehr wahrscheinlicher, dass der Unterschied auf einer verschiedenen Stellung der CH_2-Gruppe beruht. Die Trioxyadipinsäure aus Metasaccharin enthält aber das CH_2 in β-Stellung [3]); folglich dürfte sich bei der neuen Trioxyadipinsäure (also auch bei der Digitalonsäure) an diesem β-Kohlenstoff ein Hydroxyl befinden; die Digitalonsäure geht ferner so leicht und glatt in ein Lacton über, dass dadurch ein weiteres Hydroxyl am γ-Kohlenstoff wahrscheinlich wird, und sie liefert endlich beim Abbau mittels Silberoxyd Essigsäure und keine Propionsäure, folglich muss auch an dem ε-Kohlenstoff ein Hydroxyl sitzen, d. h. die bisher bekannten Thatsachen führen zu dem Schlusse, dass die Digitalonsäure wahrscheinlich das CH_2 in α- oder in δ-Stellung enthält, also

I. $CH_3.[CH.OH]_4.CH_2.COOH$

oder II. $CH_3.CH(OH).CH_2.[CH.OH]_3.COOH$ ist.

Beide Formeln ergeben als Product der Salpetersäureoxydation eine Trioxyadipinsäure von der Constitution:

$$COOH.[CH.OH]_3.CH_2.COOH.$$

Eine Entscheidung zwischen I und II könnte wieder — wie bei den Saccharinen — durch die Hydroperoxyd-Methode getroffen werden; leider besitze ich augenblicklich hierfür kein Material mehr. Ich füge noch bei, dass die Auffindung der Trioxyadipinsäure ein weiterer Beweis für das Vorhandensein eines Hydroxyls am ε-Kohlenstoff der

[1]) Arch. für Pharm. 230, 256 [1892]. — Diese Berichte 25, 2116 [1892]; 31, 2460 [1898].

[2]) Diese Berichte 18, 644, 1555 [1885].

[3]) Diese Berichte 38, 2668 [1905].

Digitalonsäure ist, und dass sie alle Formeln mit verzweigter Kette ausschliesst.

Oxydation durch Salpetersäure. 1 Th. Digitalonsäurelacton und 2 Th. concentrirte Salpetersäure (1.4) wurden 24 Stdn. auf 35° erwärmt, dann 10 Th. Wasser und Calciumcarbonat zugefügt bis zum Aufhören des Brausens, vom Oxalat abfiltrirt und die Lösung noch mit kohlensaurem Calcium gekocht. Die Calciumsalzlösung lieferte — im Gegensatz zum analogen Producte aus Metasaccharin — weder direct noch bei stärkerer Concentration Krystalle. Sie wurde mit viel Alkohol versetzt, der voluminöse Niederschlag durch Waschen mit Alkohol vom Nitrat befreit und dann quantitativ durch Oxalsäure zerlegt. Auch die zum Syrup verdampfte Säure ergab direct keine Krystalle, desgleichen verschiedene daraus bereitete Metallsalze. Dies gelang jedoch leicht, nachdem das Rohproduct mittels des schön krystallisirenden Chininsalzes weiter gereinigt worden war: 1 Th. rohe Säure, aufgenommen in 20—25 Th. Wasser, löst die aus einer Probetitration berechnete Menge Chininhydrat beim Umschwenken rasch auf; bald beginnt aber reichliche Krystallisation (Warzen von langen Nadeln); diese wird abgesaugt, die Mutterlauge auf die Hälfte concentrirt, die nach dem Erkalten entstehende zweite Krystallisation mit der ersten vereinigt und beide zusammen in 20 Th. kochendem Wasser aufgenommen. Nach Entfärbung durch Blutkohle erstarrt die kochend heiss filtrirte Lösung alsbald wieder zu dichtem Krystallbrei. Das lufttrockne Chininsalz schmilzt bei 128—130° und verliert im Dampfschranke rasch 11.1 pCt.; ber. für $C_6H_{10}O_7$, 2 Ch., 6 H_2O 11.3 pCt. Bei der Verarbeitung dieses Chininsalzes auf Säure (in üblicher Weise über das nicht krystallisirende Baryumsalz) erhält man jetzt einen Syrup, in welchem langsam derbe Tafeln (mit scharfen Kanten) entstehen. Diese, nochmals aus Wasser umkrystallisirt, schmolzen bei 123—124°, hinterliessen aber noch etwas Asche, sodass die Analyse zuerst eine Dioxyglutarsäure andeutete:

0.2363 g Schwefelsäure-trockne Sbst.: 0.3134 g CO_2, 0.1094 g H_2O.

$C_6H_{10}O_7$.	Ber. C	37.10,	H 5.20.
$C_5H_8O_6$.	» »	36.58,	» 4.90.
	Gef. »	36.37,	» 5.20.

Die Titration und die Metallbestimmungen in zwei Salzen beweisen aber unzweideutig, dass eine Trioxy-adipinsäure vorliegt:

0.2138 g Säure werden nach Verbrauch von 21.5 ccm $^1/_{10}$-*n*. Lauge neutral ohne jede Andeutung einer Lactonbindung; ber. für $C_6H_{10}O_7$ 22.0 ccm, für $C_5H_8O_6$ 26.1 ccm.

Die Säure ist stark linksdrehend.

Die neutralen K-, Na-, NH_4-Salze krystallisiren nicht; ihre concentrirten Lösungen gaben nur mit Blei und Silber Niederschläge, beide amorph.

Zinksalz: 1 Th. Säure + 30 Th. Wasser + ber. Zinkcarbonat einige Zeit gekocht, filtrirt, auf kleines Volumen verdampft, liefert bei ruhigem Stehen eine Kruste von derben Krystallen (unter welchen deutlich einzelne Sphenoïde zu erkennen sind), dann in Wasser nur mehr mässig leicht löslich und deshalb, namentlich wenn man Impfmaterial besitzt, vermuthlich auch zur Abscheidung der Säure aus Gemischen geeignet, an der Luft rasch constantes Gewicht erreichend.

I. 0.2199 g fein zerriebene, lufttr. Sbst. verlieren bei 105° rasch 0.0461 g H_2O. — II. 0.2822 g desgl. geben 0.0689 g ZnO.

$C_6H_8O_7Zn + 4H_2O$. Ber. H_2O 21.87, Zn 19.85.
Gef. » 20.96, » 19.62.

$C_6H_8O_7Zn$. Ber. Zn 25.40[1]. Gef. Zn 24.73 (umger. aus II).

Kupfersalz, ebenfalls aus Säuren und Metallcarbonat bereitet, bildet leicht übersättigte Lösungen und neigt zum amorphen Eintrocknen, ganz besonders bei Anwendung von nicht völlig reiner Säure. Seine Krystallisation wird sehr befördert durch Reiben bei passender, starker Concentration; hellblaue Krusten von derben, vielfach verwachsenen Prismen, welche nach ihrer Abscheidung in Wasser relativ schwer löslich sind (aber doch wesentlich leichter als das Zinksalz), an der Luft rasch constant werdend.

0.171 g fein zerriebene, lufttr. Sbst. verlieren bei 110° rasch 0.0373 g H_2O und geben 0.0405 g CuO.

$C_6H_8O_7Cu + 4H_2O$. Ber. H_2O 21.99, Cu 19.41.
Gef. » 21.81, » 18.92.

$C_6H_8O_7Cu$. Ber. Cu 24.86. Gef. (durch Umrechnung) Cu 24.20.

Demnach liegt sicher eine Trioxyadipinsäure vor; sie unterscheidet sich scharf von dem Oxydationsproduct des Metasaccharins, und ihre Constitution dürfte — gemäss der Einleitung — sein:

$$COOH.[CH.OH]_3.CH_2.COOH,$$

wobei das CH_2 dem α- oder auch dem δ-Kohlenstoff der Digitalonsäure entsprechen kann.

[1]) $C_5H_6O_6Zn$ enthält 28.76 pCt. Zn, $C_5H_6O_6Cu$ 28.2 pCt. Cu.

622. H. Kiliani und P. Loeffler: Ueber Dioxy-glutarsäuren.

[Aus der medicin. Abtheilung des Universitäts Laboratoriums Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 31. October 1905.)

Von der α,γ-Dioxyglutarsäure aus Isosaccharin[1]) haben wir jetzt noch das prächtig krystallisirende Chininsalz dargestellt. Ferner wurden zwei unter sich verschiedene α,β-Dioxyglutarsäuren gewonnen und näher charakterisirt; die eine entsteht aus Glutaconsäure a) durch directe Anlagerung von 2 Hydroxylen nach der Permanganat-Methode unter Eiskühlung oder b) nach dem früher benutzten Princip[2]): Anlagerung von Brom und Ersatz desselben durch Hydroxyl; die zweite α,β-Säure erhält man aus der Metasaccharopentose durch Oxydation mit Salpetersäure. Die Dioxysäure aus Glutaconsäure ist in 7-procentiger Lösung bei Anwendung eines 2 dm-Rohres optisch-inactiv; es wird demnächst versucht werden, ob diese Säure in active Componenten spaltbar ist. Das Oxydationsproduct der Metasaccharopentose erwies sich dagegen in ca. 20-procentiger Lösung und 1 dm-Schicht als rechtsdrehend (α_D annähernd $+11^0$)[3]). Die gegenseitige Stellung der beiden Hydroxyle (*cis* oder *trans*) bleibt vorläufig noch zweifelhaft.

α,γ-Dioxy-glutarsäure (aus Isosaccharin); Chininsalz: 1 Th. Lacton $(C_5H_6O_5)_2.H_2O$ + 100 Th. Wasser nehmen die berechnete Menge Chininhydrat erst beim Erhitzen völlig auf; dabei entsteht eine übersättigte Lösung, welche bei ruhigem Stehen ziemlich weit abgekühlt werden kann ohne Ausscheidung; sobald aber durch irgend welche Veranlassung an irgend einem Punkte ein Krystall entsteht, erstarrt in kurzer Frist das Ganze zu einem Brei von langen, seidenglänzenden, zu Warzen vereinigten Nadeln vom Schmp. 162°, bei 105° rasch 8.1 pCt. oder 4 Mol. Wasser verlierend[4]).

α,β-Dioxy-glutarsäure (aus Glutaconsäure).

Darstellung 1. mittels Permanganat: 1 Th. Glutaconsäure + äquivalente Kalilauge, verdünnt auf 180 Th., unter Eiskühlung und Anwendung eines Rührwerkes + berechnetes Kaliumpermanganat in Lösung

---

[1]) Diese Berichte 38, 2674 [1905]. [2]) Diese Berichte 18, 2517 [1885].

[3]) Demnach dürfte das frühere negative Resultat bei der Metasaccharopentose (diese Berichte 35, 3532 [1902]) darin begründet sein, dass eine zu verdünnte Lösung benutzt wurde.

[4]) Zum Vergleiche wurde auch das Chininsalz der *l*-Trioxyglutarsäure (aus Arabinose) bereitet): 1 Th. neutrales Kaliumsalz + 20 Th. Wasser + ber. Chininchlorhydrat in ebensoviel heissem Wasser liefern sofort Krystallisation (Warzen von kurzen Nadeln); Schmp. 180°; Gehalt an Krystallwasser 9.8 pCt. entsprechend 5 Mol. Wasser.

1 : 100 und tropfenweise; Filtrat vom Manganschlamm + Chlorwasserstoff (berechnet für das vorhandene Kalium) verdampft, die vacuumtrockne Masse + absoluter Alkohol; alkoholische Lösung + absoluter Aether zur Fällung der letzten Antheile von Chlorkalium; hierauf verdunstet, der kleine Ueberschuss von Chlorwasserstoff durch Silberoxyd entfernt und neuerdings zum Syrup concentrirt; direct keine Krystallisation; nach dem Schütteln des dünnen Syrups mit Aether, der den grösseren Theil des Gemenges aufnimmt, bilden sich aber im ätherunlöslichen Antheile sofort Krystalle der $\alpha.\beta$-Dioxysäure, leider nur in minimaler Ausbeute, kaum 5 pCt.;

2. mittels Brom: 1 Th. Glutaconsäure + 2 Th. Wasser + ber. Brom, nach dessen Verschwinden verdünnt auf 100 Th. + $1^1/_2$-fache Menge des berechneten Calciumcarbonats und $2^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler gekocht; filtrirte Lösung + $^9/_{10}$ der berechneten Oxalsäure, abermals filtrirt, dann + Silberoxyd bis zur Entfernung des Bromwasserstoffs, schliesslich Oxalsäure bis zur völligen Abscheidung des Calciums, Filtrat zum dünnen Syrup verdampft und dieser 3 Mal mit Aether extrahirt. Der ätherunlösliche Antheil reagirt dann sofort auf Impfung mit Säure aus 1., er liefert zwar nur langsam eine genügende Krystallmenge, aber schliesslich in ca. 14 pCt. Ausbeute, also wesentlich befriedigender als beim Verfahren 1.

Eigenschaften: Bei rascherer Ausscheidung sehr feine Nädelchen, bei langsamer Krystallisation ziemlich derbe Säulen, vielfach ohne scharfe Kanten, frei von Krystallwasser, bei der Titration mit $^1/_{10}$-n. Lauge keine Andeutung einer Lactonverbindung zeigend, Schmelzpunkt der Säure aus beiden Darstellungen 164° (also höher als früher beobachtet!) unter deutlichem Aufschäumen (Lacton- oder Anhydrid-Bildung?), optisch-inactiv. Von den Salzen konnten wir nur das Chinin- und das saure Kalium-Salz in krystallisirter Form gewinnen. Ersteres wird aus den verdünnten Lösungen der neutralen Alkalisalze durch Chininchlorhydrat sehr leicht in grossen, seidenglänzenden Nadel-Warzen ausgeschieden. Das saure Kaliumsalz wurde aus der Säure und der ber. Menge $^1/_{10}$ n. Lauge bereitet; die durch Verdampfen concentrirte Lösung besitzt an sich nur wenig Neigung zur Krystallisation; vermischt man sie aber allmählich mit Alkohol, so fällt das Salz zunächst als dicker Syrup aus, und in diesem bilden sich rasch Wärzchen von sehr kleinen Nadeln. Ausserdem wurden bereitet das neutrale Natrium- und das Zink-Salz, deren Lösungen auch bei langsamer Verdunstung amorph eintrocknen.

α,β-Dioxy-glutarsäure (aus Metasaccharopentose) 2 Th. Metasaccharopentose + 3 Th. verdünnte Salpetersäure (1,2) geben bei 35° bald Stickoxydentwickelung, welche 6—10 Stunden andauert. Man verdünnt dann mit 7 Th. Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem

Calcium, schliesslich unter Kochen, und filtrirt. Die hellrothe Lösung liefert beim Erkalten keine Ausscheidung, auch nicht bei stärkerer Concentration; sie wird deshalb mit Alkohol (50 pCt. ihres Gewichtes) versetzt; der Niederschlag klebt in einigen Stunden so zusammen, dass die Lösung abgegossen werden kann. Der Niederschlag wird nun mit einem grösseren Volumen 95-procentigem Alkohol verrührt, auf dem Filter mit Alkohol gewaschen, bis zur Entfernung des Calciumnitrats und endlich quantitativ durch Oxalsäure zerlegt. Die zum Syrup verdampfte Säure-Lösung beginnt bald zu krystallisiren.

Die α,β-Dioxyglutarsäure bildet sehr schöne Krystalle, meist Tafeln, zum Theil Nadeln, welche sich zwar langsam abscheiden, dann aber in Wasser nur mehr mässig leicht löslich sind; Schmp. 156°; $[\alpha]_D$ annähernd + 11°; kein Krystallwasser, keine Lactonbindung:

0.208 g vacuumtrockne Säure + Wasser + Phenolphtaleïn verbrauchen 25 ccm $^1/_{10}$-n. Lauge bis zum Farbenumschlag; berechnet für $C_5H_8O_6$: 2KOH 25.3 ccm.

Die neutrale Alkalisalzlösung (1 : 15) giebt mit Baryum-, Strontium-, Zink-, Kupfer- und Cadmium-Lösung keine Fällung, mit Silber- und Blei-Salzen amorphe Niederschläge; amorph sind ferner die neutralen Kalium- und Natrium-, Kupfer- und Zink-Salze.

Saures Kaliumsalz. Seine concentrirte Lösung scheidet nach Sättigung mit Alkohol beim Reiben der Wand sofort reichlich Krystalle ab, theils mikroskopische Säulen, theils Warzen, leicht löslich in Wasser, sehr merklich löslich in 50-procentigem Alkohol, nur wenig in starkem Alkohol. Das Salz entsteht auch leicht aus dem neutralen, wenn dessen concentrirte Lösung mit Essigsäure und Alkohol vermischt wird.

0.1368 g Sbst.: 0.1628 g $PtCl_6K_2$.

$C_5H_7O_6K$. Ber. K 19.37. Gef. K 19.18.

Chininsalz. 1 Th. Säure + 100 Th. Wasser + berechnetes Chinin zum Kochen erhitzt, liefern beim Erkalten prächtige Büschel von langen Nadeln, Schmp. 158—160°; wahrscheinlich mit 7 Mol. Krystallwasser.

0.853 g lufttr. Sbst. verlieren bei 100° rasch 0.1082 g Wasser. — 0.4015 g lufttr. Sbst. verlieren bei 100° rasch 0.0515 g Wasser. Berechnet für $C_5H_8O_6$, 2Ch., $7H_2O$ 13.43. Gef. 12.68, 12.82.

Nach unseren bisherigen Beobachtungen dürften wohl sämmtliche mehrbasischen Polyoxysäuren hervorragend krystallisationsfähige und zugleich schwer lösliche Chininsalze geben, sodass Letztere für die Abtrennung jener Säuren von einbasischen und von neutralen Producten gute Dienste leisten können.

—

623. Alfred Einhorn und Gustav Haas: Ueber die Carbonate des Salicylnitrils und Salicylaldehyds.

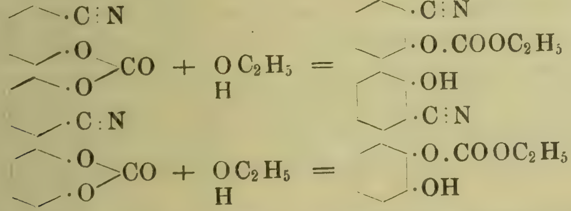
[Mitth. aus dem chem. Laborat. d. Königl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 28. October 1905.)

Nach einer Beobachtung von Ladisch[1]) und dem Einen von uns entsteht bei der Einwirkung von Phosgen auf eine Lösung von Salicylamid in verdünnter Natronlauge ausser Carbonylsalicylamid und Salicylnitril in geringer Menge ein in der Lauge unlöslicher Körper vom Schmp. 116°.

Da wir denselben für das Carbonat des Salicylnitrils hielten, haben wir versucht, ihn direct aus dem Nitril darzustellen, was in natronalkalischer Lösung mit Phosgen auch leicht gelingt. Dabei entsteht als Nebenproduct Carbonylsalicylamid. Das Carbonat des Nitrils interessirte uns deshalb, weil wir hofften, von demselben über das Carbonat des Salicylamids zum Carbonat der Salicylsäure gelangen zu können, was auf diesem Wege jedoch ebenso wenig möglich ist, als wie durch Einleiten von Phosgen in eine Lösung von Salicylsäure in Soda, Bicarbonat, Alkalilauge oder Pyridinwasser. Die Verbindung entsteht auch nicht durch Oxydation des Salicylaldehydcarbonats, welches sich aus dem Aldehyd mit Phosgen und Natronlauge in der Wärme darstellen lässt, nicht aber mit Pyridin, in welchem Falle sich der schon lange bekannte, sogenannte Disalicylaldehyd bildet, dessen Constitution noch gänzlich unbekannt ist.

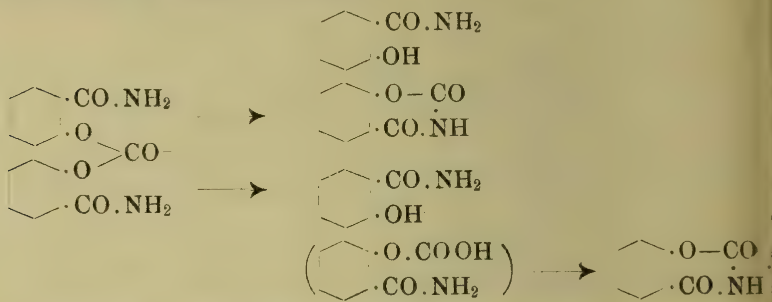
Das Salicylnitrilcarbonat zeigt ein auffallendes Verhalten gegen Alkohol und zerfällt schon beim Eindunsten der alkoholischen Lösung in Salicylnitrilkohlensäureäthylester und Salicylnitril, ein Vorgang, der lebhaft an die Umwandelung des Brenzkatechin-[2]) oder Pyrogallol-Carbonats[3]) mit Alkohol in die entsprechenden Kohlensäureester erinnert.



Bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd spaltet das Salicylnitrilcarbonat nur Kohlensäure ab und regenerirt das Nitril; mit con-

[1]) Diese Berichte 35, 3649 [1902]. [2]) Ann. d. Chem. 300, 135 [1898].
[3]) Diese Berichte 37, 101 [1904].

centrirter Schwefelsäure wurde das erwartete Salicylamidcarbonat ebenfalls nicht erhalten, statt desselben entstehen Carbonylsalicylamid und Salicylamid. Dieser Process verläuft offenbar in mehreren Phasen. Zunächst dürfte sich wohl vorübergehend das Carbonat des Amids wirklich bilden; dasselbe ist aber, wie es scheint, unbeständig und zerfällt entweder direct oder unter intermediärer Bildung der gleichfalls unbeständigen Salicylamidkohlensäure in die erwähnten Reactionsproducte. Eine Entscheidung darüber, welche dieser Auffassungen richtig ist, liess sich nicht treffen.



Titherley und Hicks[1]) haben bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Salicylamid in verdünnter Sodalösung kürzlich das *o*-Benzoylsalicylamid vom Schmp. 144° dargestellt und gezeigt, dass es ausserordentlich leicht in eine isomere Verbindung, nämlich in das schon lange bekannte, gewöhnliche, sehr beständige Benzoylsalicylamid von Gerhardt und Chiozza[2]) vom Schmp. 208° übergeht. Für diese Verbindung nehmen die englischen Forscher aus Gründen, die uns nicht stichhaltig zu sein scheinen, die Formel:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} O.COC_6H_5 \\ C \begin{matrix} < OH \\ \ll NH \end{matrix} \end{matrix}$$

in Anspruch; sie fassen dieselbe also als die *O*-Benzoylverbindung des Salicylimidohydrins auf. Nach den Untersuchungen, welche der Eine von uns in Gemeinschaft mit Schupp[3]) unlängst veröffentlicht hat, und nach den Ausführungen von Auwers[4]) im letzten Hefte dieser Berichte dürfte die Verbindung jedoch nichts anderes als das *N*-Benzoylsalicylamid sein. Demnach besitzt das *O*-Benzoylsalicylamid die Tendenz, ausserordentlich leicht in das *N*-Benzoylsalicylamid überzugehen:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} O.COC_6H_5 \\ CO.NH_2 \end{matrix} \longrightarrow C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ CO.NH.COC_6H_5 \end{matrix}$$

[1]) Transact. chem. Soc. 87, 1207 [1905].

[2]) Ann. chim. Phys. 46 [1856]; Jahresber. 1856, 502.

[3]) Diese Berichte 38, 2792 [1905]. [4]) Diese Berichte 38, 3256 [1905].

Dieses Verhalten entspricht vollständig dem von uns gedeuteten Verlauf der Reaction zwischen Carbonylsalicylnitril und Schwefelsäure. Wie in dem Titherley und Hicks'schen Fall die *O*-Benzoyl-Gruppe, so strebt dann in unserem das *O*-Carbonyl des hypothetischen Salicylamidcarbonats dem *N* des Salicylamids zu.

Das Salicylaldehydcarbonat, welches sich nur recht mühsam vollständig rein darstellen lässt, liefert in normaler Weise ein Oxim und Phenylhydrazon, hingegen wird mit Hydrazin- und Semicarbazid-Salzen schon in der Kälte Kohlensäure abgespalten und Dioxybenzalazin gebildet.

Die Versuche, das Aldehydcarbonat zum Carbonat der Salicylsäure zu oxydiren, wurden mannigfach variirt, führten indessen stets unter Abspaltung von Kohlensäure zur Salicylsäure. Es scheint, dass die Beständigkeit der Carbonate der Salicylderivate abhängig ist von dem Charakter des neben der Hydroxylgruppe sitzenden Substituenten.

Je negativer Letztere sind, um so labiler erscheinen die Carbonate, und das stark negative Carboxyl dürfte in den Fällen, welche die Bildung des Salicylsäurecarbonats erwarten lassen, die spontane Spaltung desselben in Kohlensäure und Salicylsäure bewirken, etwa in ähnlicher Weise, wie nach der Beobachtung von Cobliner und Einhorn[1]) die negativen Nitrogruppen schon bei -16^0 den Zerfall des Dinitropyrogallolcarbonats in Kohlensäure und Dinitropyrogallol verursachen.

Salicylnitril-carbonat, $CO{<}^{O.C_6H_4.CN}_{O.C_6H_4.CN}$.

Eine Lösung von 16 g Salicylnitril in 200 ccm 12-procentiger Natronlauge schüttelt man mit 150 ccm käuflicher Phosgen-Toluollösung durch, wobei eine beträchtliche Temperaturerhöhung eintritt, und trennt die beiden Flüssigkeiten, von welchen die untere noch schwach alkalische Reaction zeigen soll. Säuert man die alkalische Flüssigkeit an so fallen 2.8 g Carbonylsalicylamid aus. Fügt man zur Toluollösung eine hinreichende Menge Gasolin, so scheiden sich 9.5 g Salicylnitrilcarbonat ab. Dasselbe wird bei vorsichtigem Umkrystallisiren aus Alkohol in weissen, verfilzten Nadeln erhalten und schmilzt bei 116°; es ist leicht in Benzol, Chloroform und Aether, schwer in Ligroïn löslich, mit Eisenchlorid entsteht keine Farbenreaction. Giebt man Natronlauge zum Carbonat, so wird es zunächst nicht verändert, erst bei mehrtägiger Berührung mit derselben zersetzt es sich nach und nach und geht als Salicylnitril in Lösung, dieselbe Spaltung vollzieht sich beim Kochen des Carbonats mit Wasser allmählich.

[1]) Diese Berichte 37, 120 [1904].

0.2389 g Sbst.: 0.5989 g CO_2, 0.067 g H_2O. — 0.225 g Sbst.: 22.1 ccm N (15°, 716 mm). — 0.2105 g Sbst.: 20.04 ccm N (15°, 715 mm).

$C_{15}H_8O_3N_2$. Ber. C 68.18, H 3.03, N 10.61.
Gef. » 68.37, » 3.14, » 10.82, 10.66.

Das Salicylnitrilcarbonat wird beim Erwärmen mit absolutem Alkohol ausserordentlich leicht zersetzt, was zuerst bemerkt wurde, als wir das Carbonat aus warmem Alkohol umkrystallisirten und das Filtrat der abgeschiedenen Carbonatkrystalle in Wasser eintrugen. Dabei erhält man eine milchartige Masse, die nach einigen Stunden zu feinen centimeterlangen Nädelchen des Salicylnitril-kohlensäureäthylesters erstarrt. Dem Filtrat lässt sich nach dem Aussalzen mit Kochsalz durch Extraction mit Aether Salicylnitril entziehen.

Der Salicylnitril-kohlensäureäthylester, $C_6H_4<^{CN}_{O.COOC_2H_5}$, ist in Alkohol und Aether leicht löslich, unlöslich in Wasser und schmilzt bei 47°.

0.2008 g Sbst.: 0.4647 g CO, 0.0857 g H_2O. — 0.2546 g Sbst.: 17.4 ccm N (16°, 710 5 mm).

$C_{10}H_9NO_3$. Ber. C 62.83, H 4.71, N 7.33.
Gef. » 63.11, » 4.77, » 7.44.

Fügt man zur kalten, alkoholischen Salicylnitrilcarbonatlösung 30-procentige oder verdünntere Hydroperoxydlösung und lässt die Flüssigkeit nach einigen Stunden freiwillig verdunsten, so hinterbleibt Salicylnitril.

Trägt man Salicylnitrilcarbonat unter starker Kühlung in die 10-fache Menge concentrirter Schwefelsäure ein, lässt über Nacht stehen und giesst die Lösung dann auf Eis, so fällt Carbonylsalicylamid aus, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 227° schmilzt. Im sauren Filtrat ist Salicylamid enthalten, das durch Extraction mit Aether isolirt wird; es schmilzt bei 138°.

Einwirkung von Phosgen auf Salicylaldehyd.

Leitet man bei gewöhnlicher Temperatur Phosgen in eine Lösung von Salicylaldehyd in Pyridin ein, so bleibt der Aldehyd ganz unverändert; erwärmt man die Flüssigkeit jedoch, so entsteht Disalicylaldehyd, indem aus 2 Molekülen Aldehyd Wasser austritt.

$$2C_6H_4<^{OH}_{CHO} = H_2O + C_{14}H_{10}O_3.$$

Werden z. B. 4 g Phosgen in einer Lösung von 5 g Salicylaldehyd und 20 g Pyridin aufgefangen, die Flüssigkeit 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sie sich tief roth färbt, und nach einiger Zeit in Eis und Salzsäure gegossen, so scheidet sich eine rothe, syru-

pöse Masse ab. Dieselbe erstarrt allmählich und liefert beim Umkrystallisiren aus Alkohol 2 g Disalicylaldehyd in Form weisser Nadeln vom Schmp. 131°.

Salicylaldehyd-carbonat, $CO<^{O.C_6H_4.CHO}_{O.C_6H_4.CHO}$.

Ebenso wenig wie in kalter Pyridinlösung wirkt Phosgen auf eine kalt gehaltene Lösung von Salicylaldehyd in verdünnter Natronlauge ein, erwärmt man hingegen, so entsteht das Carbonat.

Zur Darstellung desselben kann man z. B. die gelbe alkalische Aldehydlösung unter freiwilliger Entfaltung der Reactionswärme allmählich bis zur Entfärbung mit Phosgen-Toluollösung durchschütteln, das Toluol, in welchem das Carbonat nun gelöst ist, theilweise abdestilliren und mit Gasolin versetzen, wobei die neue Verbindung in Krystallen ausfällt. Das auf diese Weise gewonnene Rohproduct lässt sich indessen nur sehr schwer vollständig reinigen, da demselben sehr hartnäckig eine chlorhaltige Beimengung anhaftet.

Es ist daher zweckmässiger, das Carbonat herzustellen durch Einleiten von Phosgengas in eine auf 70—80° erwärmte Lösung von 7 g Salicylaldehyd in 100 ccm 12-procentiger Natronlauge, bis Entfärbung eingetreten ist. Dabei scheidet sich das rohe Carbonat als eine zähflüssige Masse aus, die nach der Entfernung der überstehenden alkalischen Lauge mit Wasser gewaschen wird und beim Abkühlen erstarrt. Zur Reinigung krystallisirt man die Verbindung wiederholt aus Gasolin um, in welchem sie zwar sehr schwer (1 : 100) löslich ist, das sich aber am besten dazu eignet, sie chlorfrei zu erhalten; sie scheidet sich aus demselben in verfilzten, weissen Nadeln ab, aus Tetrachlorkohlenstoff krystallisirt sie in grossen Rhomboëdern und schmilzt bei 88—89°.

Das reine Salicylaldehydcarbonat löst sich spielend in Aceton, Benzol, Essigester und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol, Sprit und Holzgeist. Dasselbe kann nur in völlig reinem Zustande aufbewahrt werden, da sich die chlorhaltige Verbindung unter Entbindung von Salzsäure und intensiver Rothfärbung zersetzt.

0.1779 g Sbst.: 0.4344 g CO_2, 0.0604 g H_2O.

$C_{15}H_{10}O_5$. Ber. C 66.60, H 3.80.

Gef. » 66.67, » 3.70.

Bei den Versuchen, das Salicylaldehydcarbonat mit Chromsäure Permanganat, Hydroperoxyd, Silberoxyd etc. zu oxydiren, entstand stets Salicylsäure; beim 1½-stündigen Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade wurde das Triacetat des Salicylaldehyds erhalten.

Löst man das Carbonat in mit Sprit versetzter Natriumbisulfitlösung, so krystallisirt alsbald statt der erwarteten Bisulfitverbindung des Carbonats diejenige des Salicylaldehyds aus.

Dioxim des Salicylaldehyd-carbonats,

$$CO<\begin{matrix}O.C_6H_4.CH:N.OH\\O.C_6H_4.CH:N.OH\end{matrix}.$$

Trägt man 1 g Salicylaldehydcarbonat in eine Solution von 0.6 g salzsaurem Hydroxylamin, 15 g Sprit und 3 g Wasser ein, so entsteht eine klare Lösung, die man nach 24 Stunden auf Eis giesst, wobei sich 0.7 g Dioxim abscheiden. Die Verbindung krystallisirt aus Methylalkohol in farblosen Nädelchen und schmilzt bei 121—122°; sie ist leicht löslich in Essigester, Sprit und Holzgeist, schwer in Aether, sehr schwer in Gasolin.

0.2421 g Sbst.: 20.2 ccm N (16°, 728 mm).

$C_{15}H_{12}O_5N_2$. Ber. N 9.33 Gef. N 9.31.

In verdünnter Natronlauge löst sich das Dioxim des Salicylaldehydcarbonats mit gelber Farbe auf und zerfällt gleichzeitig in Kohlensäure und das Oxim des Salicylaldehyds, welches sich als Oel abscheidet, wenn man Kohlensäure in die Flüssigkeit einleitet, und sich bald in gelbstichige, weisse Nädelchen vom Schmp. 57° verwandelt.

Bisphenylhydrazon des Salicylaldehyd-carbonats,

$$CO<\begin{matrix}O.C_6H_4.CH:N.NH.C_6H_5\\O.C_6H_4.CH:N.NH.C_6H_5\end{matrix}.$$

Lässt man freies Phenylhydrazin auf Salicylaldehydcarbonat einwirken, so entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure das Phenylhydrazon des Salicylaldehyds; in essigsaurer Lösung hingegen bildet sich leicht das Bisphenylhydrazon des Carbonats.

Man fügt eine mit etwas Alkohol versetzte essigsaure Lösung von 2.4 g Phenylhydrazin zu einer in der Wärme bereiteten Auflösung von 3 g Salicylaldehydcarbonat in 100 g Sprit; es scheiden sich dann bald 3.9 g Bisphenylhydrazon des Carbonats ab. Dasselbe krystallisirt aus absolutem Alkohol in gelben Blättchen, schmilzt bei 179—180° und ist schwer in Benzol und Alkohol löslich.

0.2523 g Sbst.: 27.5 ccm N (13.5°, 729.5 mm).

$C_{27}H_{22}O_3N_4$. Ber. N 12.24. Gef. N 12.34.

Es ist nicht gelungen, das Dihydrazon und Disemicarbazon des Salicylaldehydcarbonats darzustellen; fügt man Hydrazinsulfat oder salzsaures Semicarbazid zu einer kalten Lösung des Carbonats in Sprit, so entsteht in beiden Fällen Dioxybenzalazin vom Schmp. 213—214°.

624. A. Heffter: Ueber die bei der Autoxydation des Eosins entstehenden Producte.

[Aus dem Institut für medicinische Chemie und Pharmakologie der Universität Bern.]

(Eingegangen am 28. October 1905.)

Das Bleichen von Eosinlösungen ist nach Gros[1]) ein Oxydationsprocess, der im Dunkeln sehr langsam, viel schneller im directen Sonnenlicht vor sich geht. Begünstigt wird die Bleichung, d. h. die Autoxydation der Eosinlösung, durch die Anwesenheit von Alkali.

1 mg Eosin, in 100 ccm Wasser gelöst, bleicht bei Luftdurchleitung im directen Sonnenlicht in 6 Stunden, eine gleiche Lösung mit 2 Tr. 25-procentiger Natronlauge in 4 Stunden vollständig.

Bei Anwendung concentrirter Eosinlösungen (0.2:100) tritt im Sonnenlicht, wie schon Jodlbauer und Tappeiner[2]) beobachteten, bald Trübung und Niederschlag ein, der aus Tetrabromfluoresceïn besteht. Es findet also bei der Autoxydation eine Säurebildung statt, wodurch das noch unangegriffene Eosinkalium zerlegt wird. Da sich hierdurch die Flüssigkeit bis zur Undurchsichtigkeit trübt, wird das Eindringen der Lichtstrahlen und die weitere Oxydation nahezu vollständig gehemmt. Um die bei der Autoxydation entstehenden Säuren kennen zu lernen, habe ich durch Zusatz von freiem Alkali die Ausscheidung verhindert und zugleich die Bleichung beschleunigt. In grossen Wulf'schen Flaschen exponirte ich unter Luftdurchleitung 0.5-procentige Eosinlösung, in der 1 pCt. Natronhydrat gelöst war, dem Sonnenlicht, bis die Fluorescenz verschwunden und die rothe Farbe einer schwachen Gelbfärbung gewichen war. Die Flüssigkeit, die keine Peroxydreactionen zeigte, enthielt reichlich Bromide. Mit Eisenchlorid gab sie keine Färbung. Zur Isolirung der organischen Oxydationsproducte wurde sie stark concentrirt, mit Salzsäure angesäuert, wobei viel Kohlensäure entwich und durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether erschöpft. Dieser hinterliess beim Abdestilliren eine mit wenig rothbraunem Oel durchsetzte Krystallmasse, in der das Mikroskop rhombische Tafeln und Prismen zeigte. Letztere lösten sich leichter in Wasser als Erstere und waren Oxalsäure. Zur Trennung löste ich das Gemenge in Sodalösung, filtrirte von den braunen Oeltropfen ab, säuerte mit Essigsäure an, fällte die Oxalsäure mit Calciumchlorid und schüttelte das mit Salzsäure versetzte Filtrat neuerdings mit Aether. Die daraus erhaltenen einheitlichen Krystalle wurden durch Umkrystallisiren mit Thierkohle gereinigt. Sie zeigten stark sauren Cha-

[1]) Zeitschr. für physikal. Chem. 37, 191 [1901].

[2]) Arch. für klin. Med. 82, 538 [1905].

rakter, begannen bei 183° zu schmelzen und waren bei 195° unter starkem Aufschäumen ganz zerschmolzen. Sie erwiesen sich als Phtalsäure, denn durch Sublimation wurde das in charakteristischen, langen, farblosen Nadeln krystallisirende, bei 128° schmelzende Phtalsäureanhydrid erhalten, das durch Erhitzen mit Sodalösung wieder in Phtalsäure übergeführt werden konnte. Zur weiteren Identificirung stellte ich das Calciumsalz dar, das, ziemlich schwer in Wasser löslich, glänzende Prismen bildet.

0.5303 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.3451 g $CaSO_4$.

$C_8H_4O_4Ca$. Ber. Ca 19.60. Gef. Ca 19.12.

Ausser Bromwasserstoffsäure, Kohlensäure, Oxalsäure, Phtalsäure und einer geringen Menge von nicht untersuchten, öligen Substanzen konnte kein weiteres Oxydationsproduct aufgefunden werden. Man sieht, dass der Zerfall des Tetrabromfluoresceïnes bei der Autoxydation ein sehr weitgehender ist und die beiden Dibromresorcingruppen völlig zerstört werden. Aber auch die Phtalsäuregruppe wird zum grösseren Theil weiteroxydirt. Bei einem mit möglichster Sorgfalt angestellten Versuch werden aus 30 g Eosin nur 1.10 g Phtalsäure erhalten, während der Theorie nach 6.96 g gebildet werden müssten.

---

625. A. Heffter und R. Capellmann: Versuche zur Synthese des Mezcalins.

[Aus dem Institut für medicinische Chemie und Pharmakologie der Universität Bern.]

(Eingegangen am 28. October 1905.)

Aus den Untersuchungen des Einen von uns[1]) schien hervorzugehen, dass dem Mezcalin, dem Hauptbestandtheil der mexikanischen Cactee Echinocactus Lewinii Schumann, folgende Constitution zukäme:

$$C_6H_2\begin{cases} CH_2.NH(CH_3) & (1) \\ OCH_3 & (3) \\ OCH_3 & (4) \\ OCH_3 & (5) \end{cases},$$

es also als ein 3.4.5-Trimethoxybenzylmethylamin zu bezeichnen sei. Diese Vermuthung durch die Synthese zu bestätigen, sollte das Ziel der nachfolgenden Untersuchungen sein. Wir können gleich bemerken, dass wir diese Bestätigung nicht haben erbringen können, und dass

[1]) Heffter, diese Berichte 34, 3011 [1901].

somit das Mezcalin nicht die erwähnte Constitution besitzen kann. Wir wollen dennoch unsere Versuche kurz schildern, da wir im Verlauf derselben eine Anzahl bisher noch nicht beschriebener Verbindungen dargestellt haben.

Um zum Trimethoxybenzylamin zu gelangen, schienen zwei Wege am geeignetsten: 1. Reduction des Trimethylgallussäurenitrils nach Ladenburg mittels Natrium und 2. Reduction des Trimethylgallusaldoxims mit Natriumamalgam nach Goldschmidt.

Wir wählten zunächst die erstere Methode.

Trimethyläther-gallussäurenitril, $(CH_3O)_3C_6H_2.CN$.

Das bisher nicht bekannte Nitril der Trimethyläthergallussäure kann nach dem Verfahren von Krüss[1]) durch Erhitzen gleicher Mengen Rhodanblei und Trimethyläthergallussäure erhalten werden. Nachdem die Schwefelwasserstoff-Entwickelung beendet ist, wird der Kolbeninhalt mehrmals mit siedendem Alkohol (95 pCt.) ausgezogen, der nach dem Verdampfen ein rothbraunes Oel hinterlässt. Dieses übergiesst man mit heissem Wasser, dem etwas Natronlauge zugesetzt ist. Beim Erkalten scheiden sich bräunlich gefärbte Krystalle ab. Durch Ausäthern der Mutterlauge wird noch eine weitere Menge Krystalle erhalten, die mit den ersten vereinigt, mehrere Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Das Nitril bildet schöne Krystallnadeln, die bei 95° schmelzen. Sie sind leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in heissem Wasser. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit rothgelber Farbe.

0.2215 g Sbst.: 0.5031 g CO_2, 0.1182 g H_2O. — 0.2000 g Sbst.: 13.1 ccm N (18°, 706 mm).

$C_{10}H_{11}O_3N$. Ber. C 62.14, H 5.74, N 7.27.
Gef. » 61.95, » 5.96, » 7.16.

Bei der Einwirkung von Natrium auf das Trimethyläther-gallussäurenitril, die in bekannter Weise vorgenommmen wurde, entstand nur eine sehr kleine Menge Aminbase. Ein grosser Theil des Nitrils war verseift worden, daneben war auch Blausäure nachzuweisen. Der Process war also in analoger Weise verlaufen, wie Bamberger und Lodter[2]) beim Benzonitril und Tolunitril beobachtet haben. Da sich in mehreren, unter verschiedenen Bedingungen angestellten Versuchen zeigte, dass eine befriedigende Ausbeute an der gesuchten Base auf diese Weise nicht zu erzielen war, so wendeten wir uns zu der anderen der beiden oben erwähnten Methoden. Dazu war es nothwendig, den

[1]) Diese Berichte **17**, 1766 [1884].
[2]) Diese Berichte **20**, 1709 [1887].

Trimethyläther-gallusaldehyd, $(CH_3O)_3C_6H_2.CHO$, darzustellen. Wir haben ihn auf drei verschiedenen Wegen erhalten. Der nächstliegende war die Oxydation des Trimethyläthergallusalkohols, den wir nach dem von Marx[1]) beschriebenen Verfahren durch Reduction von Trimethylgallamid (aus Gallamid und Dimethylsulfat erhalten) mit Natriumamalgam als gelbliches Oel gewannen. Zur Darstellung des Aldehyds werden 10 g Alkohol in eine erwärmte Lösung von 20 g Kaliumdichromat in 120 ccm Wasser gebracht und dieser Mischung 30 g concentrirte Schwefelsäure in 100 g Wasser unter Umschütteln zugefügt. Bald geräth die Flüssigkeit in's Sieden und färbt sich grün. Man kühlt rasch ab und schüttelt mit Aether aus, den man mit 10-procentiger Natriumbisulfitlösung so lange behandelt, bis diese auf Zusatz von Natronlauge sich nicht mehr trübt. Die vereinigten Bisulfitlösungen werden einmal mit Aether gewaschen zur Entfernung unveränderten Alkohols. Beim reichlichen Zusatz von Natronlauge entsteht ein gelblicher Niederschlag, der mit Aether aufgenommen wird. Man erhält den Aldehyd als röthliches, krystallinisch erstarrendes Oel. Durch Verreiben mit wenig Methylalkohol lässt sich der beigemengte Farbstoff entfernen. Die Krystalle werden mehrere Male aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt und bilden glänzende Tafeln, die bei 77° schmelzen und in heissem Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

0.1620 g Sbst.: 0.3650 g CO_2, 0.0920 g H_2O. — 0.1990 g Sbst.: 0.4460 g CO_2, 0.1145 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_4$.	Ber.	C 61.20,	H 6.17.
	Gef.	» 61.45, 61.13,	» 6.35, 6.44.

Ferner haben wir den Aldehyd noch nach zwei anderen Methoden erhalten können, indem wir die bei der Darstellung des Trimethylgallusalkohols erhaltenen Nebenproducte als Ausgangsmaterial benutzten.

Hexamethoxy-benzil, $(CH_3O)_3C_6H_2.CO.CO.C_6H_2(OCH_3)_3$, entsteht in nicht unerheblicher Menge bei der Reduction von Trimethyläthergallussäureamid mit Natriumamalgam. Die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigten Krystallnadeln zeigten die von Marx beschriebenen Eigenschaften.

Nach Jourdan[2]) zerfällt Benzil in Anwesenheit von Cyankalium und Alkohol oder Sodalösung in Benzaldehyd und Benzoësäure. Wir haben diese Reaction auf Hexamethoxybenzil angewendet und gefunden, dass sie in ganz analoger Weise verläuft.

[1]) Ann. d. Chem. 264, 252 [1891]. [2]) Diese Berichte 16, 659 [1883].

5 g Hexamethoxybenzil werden mit etwas Sodalösung und der gleichen Menge Alkohol übergossen und 0.5 g Cyankalium zugefügt. Die Reaction geht sehr rasch vor sich, indem die grüne Farbe einer intensiven Gelbfärbung weicht. Nach dem Verdampfen des Alkohols wird mit Aether extrahirt, letzterem durch 10-procentige Bisulfitlösung der Aldehyd entzogen und nach Zusatz von Natronlauge wieder mit Aether ausgeschüttelt. Die erhaltenen Krystalle zeigen das oben beschriebene Verhalten des Trimethylgallusaldehyds.

Die nach dem ersten Ausäthern verbliebenen wässrigen Lösungen liefern nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure eine reichliche Abscheidung von Krystallen, die sich durch ihren Schmelzpunkt (169°) und sonstige Eigenschaften als Trimethyläther-gallussäure charakterisiren lassen.

Hexamethoxy-benzilmonoxim,
$(CH_3O)_3C_6H_2.C(:N.OH).CO.C_6H_2(OCH_3)_3$.

Marx erwähnt zwar die Bildung eines Oxims, giebt aber keine nähere Beschreibung. Nach unseren Versuchen liefert Hexamethoxybenzil mit Hydroxylamin zwei isomere Monoxime, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Benzol trennen lassen. Zu 5 g in Alkohol gelöstem Hexamethoxybenzil fügt man eine gesättigte, wässrige Lösung von 2.5 g Hydroxylaminchlorhydrat. Unter Eiskühlung wird allmählich 3.6 g Natronhydrat in Wasser gelöst zugefügt. Nach 12-stündigem Stehen giesst man in viel Wasser, filtrirt von einer kleinen Menge unveränderten Benzils ab und säuert an. Die ausgeschiedenen Krystalle behandelt man nach dem Trocknen wiederholt mit Benzol, wobei nur das β-Oxim in Lösung geht. Das

α-Derivat, unlöslich in Benzol, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln, die bei 158° schmelzen.

0.1136 g Sbst.: 0.2466 g CO_2, 0.0600 g H_2O. — 0.1550 g Sbst.: 5.5 ccm N (21°, 715 mm).

$C_{20}H_{23}NO_8$. Ber. C 59.23, H 5.71, N 3.46.
Gef. » 59.21, » 5.91, » 3.88.

β-Derivat. Der nach dem Verdunsten des Benzols verbleibende Rückstand wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und bildet feine, verfilzte Nädelchen, bei 138° schmelzend.

0.2010 g Sbst.: 0.4352 g CO_2, 0.1080 g H_2O. — 0.2000 g Sbst.: 6.3 ccm N (20°, 720 mm).

$C_{20}H_{23}NO_8$. Ber. C 59.23, H 5.71, N 3.46.
Gef. » 59.04, » 6.01, » 3.45.

Das andere Nebenproduct, das bei der Darstellung des Trimethylgallusalkohols auftritt, hat Marx nicht näher untersucht, sondern

nur die Vermuthung geäussert, dass es das entsprechende Hydrobenzoïn sein dürfte. Wir haben bei näherer Untersuchung diese Annahme bestätigen können.

Hexamethoxy-hydrobenzoïn,
$(CH_3O)_3C_6H_2.CH(OH).CH(OH).C_6H_2(OCH_3)_3$.

Wird nach beendigter Reduction des Trimethyläthergallamids das Filtrat vom ausgeschiedenen Hexamethoxybenzil durch Erwärmen vom Weingeist befreit, so entsteht ein weisser, mikrokrystallinischer Niederschlag des Hydrobenzoïns. Weitere Mengen erhält man, wenn nach dem Ausäthern des Trimethylgallusalkohols aus der wässrigen Flüssigkeit der Aether durch Luftdurchleiten verjagt wird. Die gesammelten Krystalle werden mit wenig Aether gewaschen und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Das Hexamethoxyhydrobenzoïn bildet schöne, bei 215° schmelzende Nadeln, die in heissem Alkohol leicht, in kaltem und in Aether sowie Eisessig wenig löslich sind. Wasser nimmt nichts davon auf. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit blauer Farbe.

0.1710 g Sbst.: 0.3795 g CO_2, 0.1009 g H_2O.

$C_{20}H_{26}O_8$. Ber. C 60.95, H 6.65.

Gef. » 60.53, » 6.60.

Das Diacetat, $(CH_3O)_3C_6H_2.CH(O.COCH_3).CH(O.COCH_3).C_6H_2(OCH_3)_3$, kann durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° im Einschmelzrohr leicht erhalten werden und bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, besenförmig gruppirte Nädelchen, die bei 190° schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit tiefblauer Farbe, die allmählich in Grün und Gelb übergeht.

0.1025 g Sbst.: 0.2265 g CO_2, 0.0600 g H_2O.

$C_{24}H_{30}O_{10}$. Ber. C 60.22, H 6.32.

Gef. » 60.27, » 6.56.

Das Hexamethoxyhydrobenzoïn lässt sich analog dem Hydrobenzoïn (Auwers)[1]) leicht in Trimethyläthergallusaldehyd überführen, wenn man eine eisessigsaure Kaliumdichromatlösung in der Kälte darauf einwirken lässt. Das erhaltene Oxydationsproduct zeigt die oben erwähnten Eigenschaften des Aldehyds.

Für die Darstellung des gesuchten Trimethoxybenzylamins war es zunächst erforderlich, das

Trimethyläther-gallusaldoxim, $C_6H_2(OCH_3)_3.CH:N.OH$,

zu erhalten. Wir haben es dargestellt, indem wir eine concentrirt-alkoholische Lösung von 10 g Trimethyläthergallusaldehyd mit je 5 g

[1]) Diese Berichte 24, 1776 [1891].

Hydroxylaminchlorhydrat und Soda, in wenig Wasser gelöst, mischten. Nach einigem Stehen scheiden sich lange Nadeln ab, deren Menge auf Wasserzusatz sich bedeutend vermehrt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmelzen die Krystalle bei 91°. In Aether und Alkohol sind sie leicht löslich, wenig in Wasser.

0.1590 g Sbst.: 0.3310 g CO_2, 0.0890 g H_2O. — 0.2015 g Sbst.: 12.5 ccm N (20°, 720 mm).

$C_{10}H_{13}O_4N$. Ber. C 56.83, H 6.20, N 6.65.
Gef. » 56.78, » 6.26, » 6.90.

Durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine ätherische Lösung des Oxims haben wir ein in Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat erhalten. Indessen ist es uns trotz mehrfacher Versuche nicht gelungen, zu einem isomeren Oxim zu gelangen.

3.4.5-Trimethoxy-benzylamin, $C_6H_2(OCH)_3.CH_2.NH_2$.

Das Aldoxim haben wir nach der von Goldschmidt[1]) angegebenen Methode in die Aminbase übergeführt. 10 g Trimethyläthergallusaldoxim, in 40 ccm Alkohol gelöst, werden auf 50° erwärmt. In dieses Gemisch trägt man 320 g $2^1/_2$-procentiges Natriumamalgam in kleinen Portionen ein und hält durch Eisessigzusatz die Lösung stets sauer. Nach Beendigung der Wasserstoffentwickelung verdünnt man mit Wasser, verjagt den Alkohol, filtrirt, entfernt unverändertes Oxim durch Aether, macht mit Natronlauge stark alkalisch und nimmt die sich in Tröpfchen ausscheidende Base mit Aether auf. Nach dem Abdestilliren hinterbleibt das Amin als schwach gelbliches, stark alkalisch reagirendes Oel, das begierig Kohlensäure anzieht und in Wasser, Alkohol und Aether leicht, schwer in Natronlauge löslich ist. Da das Chlorhydrat sich als äusserst löslich erwies, wurde das Sulfat, $[C_6H_2(OCH_3)_3CH_2.NH_2]_2H_2SO_4 + 3H_2O$, dargestellt, das in kaltem Wasser mässig löslich, in absolutem Alkohol unlöslich ist. Es krystallisirt aus Wasser in stark glänzenden Nadeln.

0.5015 g Sbst.: 0.0492 g H_2O (bei 105°). — 0.2030 g Sbst. (wasserfrei): 0.0982 g $BaSO_4$. — 0.2065 g Sbst. (wasserfrei): 0.0985 g $BaSO_4$. — 0.2750 g Sbst. (wasserfrei): 0.4908 g CO_2, 0.1515 g H_2O. — 0.2660 g Sbst. (wasserfrei): 12.1 ccm N (15°, 716 mm).

$(C_{10}H_{15}O_3N)_2H_2SO_4 + 3H_2O$. Ber. H_2O 9.89. Gef. H_2O 9.81.
$(C_{10}H_{15}O_3N)_2H_2SO_4$. Ber. C 48.74, H 6.14, N 5.70, H_2SO_4 19.92.
Gef. » 48.67, » 6.16, » 5.08, » 20.32, 20.04.

Trimethoxybenzylamin-chloroplatinat. Goldgelbe Nadeln, aus heissem Wasser umkrystallisirt. Schmp. 197°.

0.2633 g Sbst.: 0.0636 g Pt.

$(C_{10}H_{15}O_3N)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 24.24. Gef. Pt 24.16.

---

[1]) Diese Berichte 19, 3232 [1886].

Trimethyl-Trimethoxybenzyl-Ammoniumjodid, $C_6H_2(OCH_3)_3.CH_2.N(CH_3)_3.J$.

4 g Trimethylbenzylamin, in Methylalkohol gelöst, werden mit 2.3 g Kalihydrat und 8.6 g Jodmethyl zwei Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Die nach dem Verjagen des Methylalkohols zurückbleibende Krystallmasse wurde aus Wasser umkrystallisirt und das Jodid in farblosen, dicken Platten erhalten, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen und bei 218° schmelzen.

0.1560 g Sbst.: 0.0994 g AgJ.

$C_{13}H_{22}O_3NJ$. Ber. J 34.58. Gef. J 34.44.

Das Chlorid, mittels frisch gefällten Chlorsilbers aus dem Jodid erhalten, liefert mit Platinchlorid das Chloroplatinat, kleine, goldgelbe Nadeln, die sehr schwer in Wasser löslich sind und bei 215° schmelzen.

0.1665 g Sbst.: 0.03t8 g Pt.

$C_{26}H_{44}O_6N_2.H_2PtCl_6$. Ber. Pt 21.89. Gef. Pt 22.10.

Das eben beschriebene Trimethyl-3.4.5-trimethoxybenzylammoniumjodid musste, wenn die früher für Mezcalin aufgestellte Constitutionsformel richtig war, mit dem Methylmezcalin-jodmethylat identisch sein. Wie die Analysen zeigen, besitzt es zwar die gleiche Zusammensetzung, weicht aber in Bezug auf Schmelzpunkt und Löslichkeit erheblich von diesem ab.

	Trimethyltrimethoxybenzylammoniumjodid	Methylmezcalinjodmethylat
Schmelzpunkt	218°	225° [1])
Löslichkeit in 100 Th. Wasser bei 26°	11.76 Th.	1.83 Th.

Es geht aus diesen Daten hervor, dass die beiden Jodide nicht identisch sind, und dass also das Mezcalin die ihm zugeschriebene Constitution nicht besitzt. Es wird Aufgabe weiterer Untersuchungen sein, hierüber Aufklärung zu geben.

---

[1]) Der früher (diese Berichte 34, 3011 [1901]) angegebene Schmelzpunkt (220°) ist nach neueren Untersuchungen wie oben zu berichtigen.

626. M. Nierenstein: Zur Constitutionsfrage des Tannins.

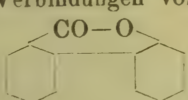
(Eingegangen am 21. October 1905.)

Das Tannin wird einstweilen noch immer meist als Digallussäure betrachtet. Gegen diese Formel wird sein hohes Molekulargewicht[1]) und Drehungsvermögen[2]) angeführt. Zieht man nun aber auch die neueren Arbeiten von J. Herzig und R. Tscherne[3]), sowie auch von O. Rosenheim[4]) in den Kreis der Discussion, und nimmt man mit Rosenheim und Schidrowitz[5]) für Tannin eine Rotation von 75.2^{0} als constant an, so findet man, dass beim Methyliren mit Diazomethan (Herzig und Tscherne) das Drehungsvermögen auf 35.5′ und mit Dimethylsulfat (Rosenheim), also bei Anwesenheit von Alkali, auf 20′ sinkt. Es liegt hier zwar die Vermuthung nahe, dass solches im Grossen und Ganzen auf hartnäckig anhaftende Zuckerart zurück zu führen sei, aber diese bestätigt sich nicht.

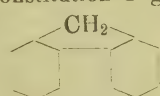
Dagegen sprechen für die Auffassung des Tannins als Digallussäure:

1. Der Zerfall des Tannins in Gallussäure.
2. Der Zerfall des Herzig-Tscherne'schen Methylotannins in Dimethyl- und Trimethyläther der Gallussäure.
3. Das Auftreten von Diphenylmethan bei der Zinkstaubdestillation.

Nachdem C. Graebe[6]) und auch A. G. Perkin und ich[7]) bei verschiedenen Verbindungen von der Constitution I gefunden haben,

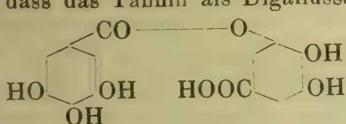


I.

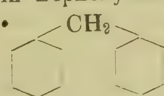


II.

dass sie bei der Zinkstaubdestillation Fluoran (II) geben, war es zu erwarten, dass das Tannin als Digallussäure III in Diphenylmethan IV



III.



IV.

---

[1]) P. Walden, diese Berichte 30, 3151 [1897]; 31, 3167 [1898]; 32, 1613 [1899].

[2]) F. Flawitzki, Journ. d. Russ. phys.-chem. Gesellsch. 32, 362; 30, 339; P. Walden, loc. cit.; O. Rosenheim und P. Schidrowitz, Journ. chem. Soc. 1898, 873.

[3]) Diese Berichte 38, 989 [1905].

[4]) Proc. chem. Soc. 1905, 157.

[5]) Journ. chem. Soc. 1898, 878.

[6]) Diese Berichte 36, 212 [1903].

[7]) Journ. chem. Soc. 1905, 1412.

übergeben würde. Auf gütigen Hinweis von Hrn. A. G. Perkin hatte ich s. Z. Versuche in dieser Richtung hin angestellt; ich spreche ihm gleich an dieser Stelle meinen tiefsten Dank für seinen guten Rath aus.

Die Zinkstaubdestillation wurde in einer langhalsigen Eisenretorte vorgenommen und das nach Orangen riechende Oel unter Eiskühlung aufgefangen. Nach einigem Stehen erstarrte das Oel nur theilweise; es wurde auf der Saugpumpe abfiltrirt. Nach öfterem Umkrystallisiren aus Chloroform schieden sich kleine Täfelchen ab, die bei 26—27.5° schmelzen und bei 260° sieden. (Diphenylmethan: Schmp. 27°, Sdp. 262°.)

0.1742 g Sbst.: 0.6099 g CO_2, 0.1109 g H_2O.

$C_{13}H_{12}$. Ber. C 92.91, H 7.14.

Gef. » 92.42, » 7.51.

In der gleichen Absicht wurde noch das nach A. Einhorn und H. Pfeiffer[1]) dargestellte Salicylid der Zinkstaubdestillation unterworfen; auch hier erhält man aus Chloroform bei 26.5° schmelzende Täfelchen (schwach gelb gefärbt).

Des weiteren gedenke ich, die α-Digallussäure (Schiff), β-Digallussäure (Böttinger) und auch ein von mir nach der Einhorn-Pfeiffer'schen Methode dargestelltes Gallid näher zu untersuchen.

University College of Wales, Aberystwyth

627. J. Sand: Salze der Krystallviolettgruppe.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 1. October 1905.)

Das Carbinol des Krystallviolettes vereinigt sich bei Wasserabschluss und in der Kälte mit gasförmigem Bromwasserstoff zu einem farblosen Salze der Formel $HO.C[C_6H_4.N(CH_3)_2.HBr]_3$, das von A. Hantzsch[2]) dargestellt und untersucht worden ist. Die im ersten Augenblicke farblose Lösung dieses »Carbinoltrisalzes« zersetzt sich mit messbarer Geschwindigkeit in das Monofarbsalz und Bromwasserstoffsäure nach der Gleichung:

$$HO.C[C_6H_4.N(CH_3)_2.HBr]_3 = C[C_6H_4.N(CH_3)_3]_3Br + 2\,HBr + H_2O,$$

und es war für anderweitige Berechnungen über Hydratationsgleichgewichte in Farbsalzlösungen nothwendig, ausser den von Gerlinger[3])

[1]) Diese Berichte 34, 2951 [1901]. [2]) Diese Berichte 33, 753 [1900].
[3]) Diese Berichte 37, 3958 [1904].

berechneten Carbinolisirungsgeschwindigkeiten auch die absolute Geschwindigkeit obigen Zerfalles aus den Messungen[1]) von A. Hantzsch herzuleiten.

Die Erreichung dieses Zieles wird, wie aus dem Folgenden ersichtlich, durch Auffindung der Thatsache erschwert, dass Mischungen aus Krystallviolettlösungen mit Salzsäure bei sorgfältig constant gehaltener Temperatur einen beträchtlichen, zeitlichen Leitfähigkeitsrückgang von einem Anfangswerth bis zu einem bestimmten Minimalwerth zeigen. Diese Erscheinung deutet auf ein allmähliches Verschwinden von Wasserstoffionen, d. h. auf die Bildung mehrsäuriger Salze hin, und die Leitfähigkeitsendwerthe zeigen, dass sich hier langsam ein Gleichgewicht zwischen Farbmonosalz, Salzsäure und einem dritten Elektrolyten, der künftig »Trisalz β« genannt werden soll, einstellt.

Die Zusammensetzung dieses dritten Elektrolyten ist, abgesehen vom Hydratationszustande, durch die Berechnung der Gleichgewichtsconstanten

$$K = \frac{[\text{Farbmonosalz}]\,[\text{HCl}]^2}{[\text{Farbtrisalz } \beta]} = 1.12.10^{-3}\ ^{2)}$$

aus den Leitfähigkeitsendwerthen von sieben Versuchen bewiesen, seine Constitution bleibt vorläufig unbekannt. Dieses Trisalz β ist aber, vom verschiedenen Anion abgesehen, nicht identisch mit dem von A. Hantzsch (loc. cit.) aus Krystallviolettcarbinol und Bromwasserstoff in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur hergestellten Trisalz der Formel $C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_3.Br(HBr)_2$, welch letzteres Salz hier stets als »Trisalz α« (Hantzsch) bezeichnet werden soll. Trisalz α und Trisalz β unterscheiden sich nämlich scharf durch die Grösse der beiderseitigen kinetischen Constanten, welche die Geschwindigkeit des Ueberganges beider Trisalze in Farbmonosalz und Salzsäure regeln.

Das Trisalz α (Hantzsch) zeigt nach dem Lösen in Wasser sofort einen constanten Leitfähigkeitswerth, der nicht dem eines dreifachen (theilweise hydrolysirten) Aniliniumsalzes entspricht, sondern der sehr nahe gleich ist der für (1 Farbmonosalz + 2 HBr) additiv berechneten Leitfähigkeit. Hier erfolgt also die Umlagerung in das Farbsalz so gut wie augenblicklich, und der Werth der zahlenmässig

---

[1]) Diese Berichte **33**, 755 [1900].

[2]) Unter den angegebenen Concentrationen sind stets Ionenconcentrationen zu verstehen; nur aus Gründen der Deutlichkeit und Kürze sind hier wie im Folgenden statt der Kationen-Concentrationen, die Gesammtconcentration des so gut wie vollständig ionisirten Elektrolyten, eingeführt.

nicht zu bestimmenden Zerfallsconstanten (k genannt) liegt jedenfalls sehr hoch.

Die Zerfallsconstante (k_2) des Trisalzes β lässt sich aus der langsamen Einstellung des Gleichgewichtes Farbmonosalz + 2 HCl ⇌ Trisalz β ermitteln; es ergaben sich die Geschwindigkeitsconstanten der beiden unvollständig verlaufenden Reactionen:

1. Farbmonosalz + 2 HCl ⟶ Trisalz β;
2. Trisalz β ⟶ Farbmonosalz + 2 HCl zu bezw.

$$k_1 = 5.2 \qquad k_2 = 5.8 . 10^{-3}.$$

Aus der grossen Verschiedenheit von k und k_2 folgt die Berechtigung der Unterscheidung zwischen α- und β-Trisalz.

Nun war aber noch eine dritte Möglichkeit offen, das Trisalz β konnte identisch sein mit dem Carbinoltrisalz von Hantzsch; dann würde es sich bei dem in Systemen Krystallviolett + Salzsäure langsam einstellenden Gleichgewicht um die umkehrbare Reaction

$$\text{Farbmonosalz} + 2\,HCl + H_2O \rightleftharpoons \text{Carbinoltrisalz}$$

handeln.

In diesem Falle aber hätte die Zerfallsconstante $k_2 = 5.8 . 10^{-3}$ unseres Trisalzes β gleich sein müssen der Zerfallsconstante des Carbinoltrisalzes, die sich aber aus den Messungen von Hantzsch auf umständlichem Wege zu $k_3 = 2 . 10^{-2}$, also drei Mal grösser als k_2 ergab. Danach ist das Trisalz β auch verschieden von dem Carbinoltrisalz von Hantzsch, so lange der Zahlenunterschied von k_2 und k_3 gesichert bleibt. Die Berechnung der Carbinoltrisalz-Zerfallsconstante aus den Versuchen von Hantzsch macht deshalb einige Schwierigkeiten, weil sich ja beim Zerfall des Carbinoltrisalzes Farbmonosalz und Salzsäure bilden, die nun ihrerseits in langsam verlaufender, unvollständiger Reaction sich theilweise zum Trisalz β verbinden.

I. Gleichgewicht zwischen Farbmonosalz, Salzsäure und Trisalz β.

Um die Zusammensetzung des aus Farbmonosalz und Salzsäure in wässriger Lösung langsam entstehenden, mehrsäurigen Salzes kennen zu lernen, war zu untersuchen, in welcher Weise die Anfangsconcentrationen von Farbmonosalz und Salzsäure die Lage des sich allmählich einstellenden stationären Zustands bedingen.

Der Gang der Untersuchung war folgender. Da nur gemischte Lösungen von Krystallviolett und Salzsäure bei constanter Temperatur von 25° [± 0.05°] zur Untersuchung kamen, so wurde zunächst die Abhängigkeit von specifischer Leitfähigkeit und Concentration für Krystallviolett und Salzsäure in Diagrammen zum Ausdruck gebracht, aus denen man dann die zu jeder beliebigen Concentration gehörige

specifische Leitfähigkeit entnehmen kann. Dem Diagramm für Krystallviolett liegen die Messungen von Hantzsch[1]) zu Grunde:

$$a\left(\frac{\text{Gramm-Mol. } C_{25}H_{30}N_3Cl}{\text{Liter}}\right) = 0.000977,\ 0.001955,\ 0.00390,\ 0.00781.$$

$$l_a\,(\Omega^{-1}\,\text{cm}^{-1}) = 0.0000926,\ 0.000184,\ 0.000360,\ 0.000690\ [25^0].$$

Die Leitfähigkeitscurve für HCl wurde aus folgenden Zahlen construirt (Kohlrausch, Leitvermögen S. 167 [1898]):

$$b\left(\frac{\text{Gramm-Mol. HCl}}{\text{Liter}}\right) = 0.001,\ 0.002,\ 0.00390,\ 0.00781,\ 0.01562,\ 0.03124,\ 0.0625,\ 0.100.$$

$$l_b\,(\Omega^{-1}\,\text{cm}^{-1}) = 0.00042,\ 0.000836,\ 0.001575,\ 0.00313,\ 0.00625,\ 0.01228,\ 0.02415,\ 0.0384\ [25^0].$$

Das zu den Versuchen verwandte Krystallviolett zeigte richtige Leitfähigkeit.

1.2392 g $C_{25}H_{30}N_3Cl$ gelöst zu 250 ccm; a = 0.01216.

Gef. $l_a = 0.001048$. Ber. $l_a = 0.00105$ [25°].

Diese 0.01216-molare Krystallviolettlösung (25°) wurde nun in bestimmten Verhältnissen mit Salzsäure bekannten Gehaltes (auf 25° vorgewärmt) an bestimmten Zeitpunkten gemischt und der zeitliche Verlauf des oben erwähnten Leitfähigkeitsrückganges beobachtet. Die erste Beobachtung erfolgt 1—2 Minuten nach der Mischung, die letzte nach 3—4 Stunden. Das Ansteigen des Widerstandes erfolgt auch bei Beginn der Reaction verhältnissmässig so langsam und meist linear, dass man graphisch mit genügender Genauigkeit auf den Zeitpunkt Null extrapoliren kann. Es sei für t = 0 Concentration des Farbmonosalzes = a, Concentration der Salzsäure = b, die entsprechenden Eigen-(spec.)Leitfähigkeiten, aus den Diagrammen entnommen bezw. = l_a und l_b. Der für t = 0 extrapolirte Werth von l ist nun nicht gleich $l_a + l_b$, sondern stets etwas kleiner, weil die gelösten Elektrolyte sich in ihrer Dissociation beeinflussen und wohl auch Aenderungen in der Ionenbeweglichkeit[2]) stattfinden; auch eine momentane Bildung mehrsäuriger Salze nach Art des Trisalzes α (Hantzsch) bis zu einem geringen Betrage ist möglich. Da aber nur die Concentration des sich langsam bildenden Trisalzes β von Interesse ist, so gelangt man zu einer (annähernden) Elimination dieser Störungen, wenn man die für t = 0 gefundene Leitfähigkeit = $l_a' + l_b'$ setzt und annimmt, dass das Verhältniss der die Anfangsleitfähigkeit zusammensetzenden Componenten l_a' und l_b' noch nahe gleich dem Verhältniss $l_a : l_b$ ist.

Es wird dann $l_a' = (l_a' + l_b')\dfrac{l_a}{l_a + l_b}$; $\quad l_b' = (l_a' + l_b')\cdot\dfrac{l_b}{l_a + l_b}$.

[1]) Diese Berichte 33, 300 [1900].

[2]) cf. A. Hantzsch, diese Berichte 38, 2145 [1905].

Mittels dieser Componenten der Anfangsleitfähigkeit kann man aus der Endleitfähigkeit l die Gleichgewichtsconcentrationen berechnen. Es sei im Gleichgewichte die Concentration des Trisalzes $\beta = x \frac{\text{Gramm-Mol.}}{\text{Liter}}$, daher $[C_{25}H_{30}N_3Cl] = (a-x)$; $[HCl] = (b-2x)$. Die Beweglichkeit des dreiwerthigen Kations bleibt in ihrem genauen Betrage unsicher, man wird sie aber bei der Grösse dieses complicirten Ions als im weiten Maasse unabhängig von Constitution und Atomzahl annehmen und sie gleich dem Dreifachen der Beweglichkeit des Krystallviolettkations setzen dürfen:

$$[\mu_{128_{25^\circ}} Fe(CN)_6^{\cdot\cdot\cdot} = 226.8 = 3.75.6;\ \mu_{128_{25^\circ}} Fe(CN)_6^{\cdot\cdot\cdot\cdot} = 271.6 = 4.68].$$

Die gefundene Endleitfähigkeit l (t = ∞) setzt sich dann aus drei Stücken zusammen, und es wird

$$l = l_a' . \frac{(a-x)}{a} + 3 . l_a' . \frac{x}{a} + l_b' \frac{b-2x}{b} \quad \text{oder} \quad x = \frac{a.b(l_a' + l_b' - l)}{2(a.l_b' - b.l_a')}.$$

Nach dieser Gleichung wurden die im Endzustand vorhandenen Concentrationen von Trisalz β berechnet, und die schliessliche Bestätigung für die Richtigkeit des ganzen Ansatzes liegt nun darin, dass bei den einzelnen Versuchen der Ausdruck

$$\frac{(a-x)(b-2x)^2}{x} = K$$

die von der chemischen Statik geforderte Constanz zeigt.

In der Tabelle I (S. 3647) sind die x- und K-Werthe aus der Berechnung von 7 Versuchen zusammengestellt:

1. 30 ccm 0.01216-*m.* Farbsalz + 10 ccm 0.1-*n.* HCl;
2. 20 ccm derselben Farbsalzlösung + 3.0 ccm 0.1-*n.* HCl.
3. 20 ccm » » + 25 ccm 0.0202-*n.* HCl.
4. 30 ccm » » + 20 ccm 0.094-*n.* HCl.
5. 30 ccm » » + 10 ccm 0.1-*n.* HCl.
6. 20 ccm » » + 30 ccm 0.1-*n.* HCl.
7. Bezieht sich auf einen Versuch von Hantzsch[1]).

Ad 7) Frisch bereitetes Carbinoltrisalz, das 1 pCt. Bromwasserstoff zuviel enthielt, wurde zur Verdünnung b = 261 L gelöst. Daher a = 0.00383, b = 0.00778; l_a und l_b ist den Diagrammen entnommen, l_a' und l_b' daraus unter Zuhülfenahme der entsprechenden Werthe von Versuch III) unter Annahme linearer Leitfähigkeitszunahme berechnet. Der hier beobachtete Leitfähigkeitsendwerth entspricht wieder dem Gleichgewichte Farbmonosalz + 2 HBr ⇌ Trisalz β. Der Ersatz des Cl'-Ions durch das Br'-Ion ändert weder die Werthe der specifischen Leitfähigkeiten noch die Lage des Gleichgewichtes.

[1]) loc. cit.

Tabelle I.

Versuchs-No.	Farbsalz = a	HCl = b	l_a	l_b	$l_a + l_b$	$l_a' + l_b'$ $(t = 0)$	l_a'	l_b'	l $(t = \infty)$	β-Trisalz $= x = \frac{a.b(l_a' + l_b' - l)}{2(a.l_b' - b.l_a')}$	Farbmonosalz $= (a - x)$	HCl $= (b - 2x)$	$K = \frac{(a-x)(b-2x)^2}{x}$
I	0.00912	0.0250	0.000802	0.00985	0.01065	0.01003	0.000755	0.00928	0.00859	0.00248	0.00663	0.0200	**1.07**.10−3
II	0.01057	0.0130	0.000925	0.00520	0.00612	0.00564	0.000851	0.00479	0.00505	0.00102	0.00955	0.0109	**1.12**.10−3
III	0.00540	0.0112	0.000486	0.00451	0.00499	0.00450	0.000438	0.00407	0.00425	0.00045	0.00495	0.0103	**1.16**.10−3
IV	0.00729	0.0376	0.000648	0.0146	0.01525	0.01418	0.000603	0.0136	0.0124	0 00322	0.00407	0.0311	**1.22**.10−3
V	0.00811	0.0333	0.000716	0.0130	0.01371	0.01328	0.000693	0.0126	0.0116	0.00276	0.00534	0.0278	**1.48**.10−3
VI	0.00486	0.0600	0.000440	0.0231	0.02354	0.0232	0.000434	0.0228	0.0213	0.00319	0.00166	0.0536	**1.49**.10−3
VII Hantzsch	0.00383	0.00778	0.000353	0.00311	0.00346	[0.00314	0.000311	0.00283]	0.00303	0.000189	0.00364	0.0074	**1.05**.10−3

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass bei nicht zu grossem Säureüberschuss die Werthe der Gleichgewichtsconstanten k genügende Uebereinstimmung (Versuch I—IV; Versuch Hantzsch VII) zeigen und somit die Theorie bestätigen.

Für die folgenden Rechnungen ist der Mittelwerth $K = 1.12.10^{-3}$ gewählt, die grössere Abweichung der K-Werthe von 5 und 6 ist noch nicht aufgeklärt.

II. Geschwindigkeiten der unvollständig verlaufenden Reactionen.

$C_{25}H_{30}N_3Cl + 2\,HCl \longrightarrow$ Trisalz β; Trisalz $\beta \longrightarrow C_{25}H_{30}N_3Cl + 2\,HCl$.

Wässrige Lösungen von Krystallviolett und Salzsäure werden gemischt, und es sei für $t = 0$ $[C_{25}H_{30}N_3Cl] = a$, $[HCl] = b$, nach t Min. sei die Concentration von (Trisalz β) $= x$. In diesem Augenblicke ist:

Bildungsgeschwindigkeit des Trisalzes β:

$$\frac{(dx)_1}{dt} = k_1(a-x)(b-2x)^2;$$

Zerfallsgeschwindigkeit des Trisalzes β: $-\frac{(dx)_2}{dt} = k_2.x.$

Die resultirende Bildungsgeschwindigkeit des Trisalzes ist also:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)(b-2x)^2 - k_2 x; \quad \text{oder}$$

$$\frac{dx}{(a-x)(b-2x)^2 - Kx} = k_1.dt \qquad \text{da} \qquad \frac{k_2}{k_1} = K = 1.12.10^{-3}.$$

Die etwas umständliche Integration führt zu einer Bestimmungsgleichung von k_1 und damit von k_2 von der Form:

$$k_1 = \frac{1}{4.t}\left[A.\ln\frac{\alpha}{\alpha - x} - \frac{m}{2}\ln\frac{p^2+q^2}{(p-x)^2+q^2} - \frac{(n-mp)}{q}\left(\text{arc tang}\,\frac{p}{q} - \text{arc tang}\,\frac{p-x}{q}\right)\right].$$

Die Coëfficienten A, α, m, p, q, n haben folgende Bedeutung. Zur Partialbruchzerlegung ist die reelle Wurzel von $f(x) = (a-x)(b-2x)^2 - Kx = 0$ nöthig, die $= \alpha$, gleich der im Endzustand vorhandenen Trisalzconcentration ist. $f(x) = (x-\alpha)[-4.(x^2 - cx + d]$ (algebraische Division nach Einführung der Zahlenwerthe von α, a, b, K);

$$(x^2 - cx + d) = g(x) = (x - p - qi)(x - p + qi).$$

$$A = m = \frac{1}{g(\alpha)}; \quad n = \frac{(c-\alpha)}{g(\alpha)}; \quad p = \frac{c}{2}; \quad q = \sqrt{d - \left(\frac{c}{2}\right)^2}.$$

Diese Formel wurde zur Berechnung von k_1 aus drei Versuchsreihen angewandt, als Hauptglied kommt stets der erste logarithmische Ausdruck unter der Klammer, die zwei Subtrahenden erscheinen als

Correctionsglieder, die zusammen etwa 10 pCt. des Werthes von $A\,.\ln\frac{\alpha}{\alpha - x}$ ausmachen. Die jeweilige (β-Trisalz-)Concentration wird aus der jeweiligen specifischen Leitfähigkeit l_t berechnet nach

$$x = \frac{a.b.(l_a' + l_b' - l_t)}{2\,(a.l_b' - b.l_a')}.$$

Versuch I.

30 ccm der 0.01216-*m.* Krystallviolettlösung mit 10 ccm 0.1-*n.* HCl [25°].
$a = 0.00912$; $b = 0.025$; $\alpha = [\beta\text{-Trisalz}]$ für $t_\infty = 0.002486$;
$K = 1.07.10^{-3}$.
$c = 0.0316$; $d = 0.000574$; $A = m = 1993$; $n = A(c - \alpha) = 58.07$;

$$p = \frac{c}{2} = 0.01582;\; q = \sqrt{d - \left(\frac{c}{2}\right)^2} = 0.018.$$

Versuch VI.

20 ccm der 0.01216-*m.* Krystallviolettlösung mit 30 ccm 0.1-*n.* HCl (25°).
$a = 0.00486$; $b = 0.06$; $\alpha = [\beta\text{-Trisalz}]$ für $t_\infty = 0.00319$.
$K = 1.49\,.\,10^{\;3}$.
$c = 0.0617$; $d = 0.001367$; $A = m = 847.5$; $n = A\,(c - \alpha) = 49.58$;
$p = 0.03085$; $q = 0.02038$.

Versuch V.

20 ccm 0.01216-*m.* Krystallviolett mit 10 ccm einer 0.1-*n.* HCl.
$a = 0.00811$; $b = 0.0333$; $\alpha = [\beta\text{-Trisalz}]$ für $t_\infty = 0.00276$;
$K = 1.48.10^{-3}$.
$c = 0.03867$; $d = 0.0008135$; $A = m = 1400$; $n = A(c - \alpha) = 50.27$;
$p = 0.01933$; $q = 0.02097$.

Tabelle zu Versuch V.

Zeit t (Min.)	0	6.0	20	33.5	44	63.5	78.5	89	∞	
Gef. $l_t . 10^{+5}$	1328	1315	1289	1266	1251	1226	1209	1202	1160	
[Trisalz β] $x . 10^{+6}$	0	217	661	1050	1310	1730	2020	2150	2766	
$k_1 = \frac{1}{4t}(P - Q - R)$	—	4.21	4.26	4.59	4.66	5.01	5.47	5.40	—	Mittel 4.80

Die oben integrirte Differentialgleichung für k_1 nimmt einfache Gestalt an, wenn man bei hohen Salzsäureanfangsconcentrationen die jeweilige [HCl-]Concentration als von der Zeit unabhängige Constante c betrachtet. Bei Versuch VI ist $b = 0.06$; $(b - 2x)$ für $t_\infty = 0.0536$; nimmt man für jeden Zeitabschnitt $\frac{(2b - 2x)}{2} = c$ als Mittelwerth, so wird

$$k_1' = \frac{1}{t}\cdot\frac{1}{c^2 + K}\ln\frac{a c^2}{a c^2 - x(c^2 + K)}.$$

Dann gelangt man zu folgender II. Tabelle für Versuch VI:

Tabelle zu Versuch I.

Zeit t (Min.)	0	5.5	8.0	12.5	17	19.5	25.5	37	45.5	65.5	70.5	84	99	118	∞	
Gefunden $l_t . 10^{+5}$	1003	993	990	983	977	973	965	952	943	922	918	907	900	891	860	
[Trisalz β] $x . 10^{+6}$	0	173	225	347	445	515	650	881	1070	1400	1460	1650	1780	1940	2480	
$k_1 = \frac{1}{4.t}(P-Q-R)$	—	5.74	5.20	5.28	5.11	5.26	5.27	5.28	5.55	5.75	5.75	5.98	5.87	5.94	—	Mittel 5.54

Tabelle zu Versuch VI. [1]

Zeit t (Min.)	0	2.7	5.0	8.1	12.5	22.0	36.5	47.1	58.5	80	∞	
Gefunden $l_t . 10^{+5}$	2320	2305	2296	2282	2268	2237	2201	2184	2166	2149	2134	
[Trisalz β]; $x . 10^{+6}$	0	258	418	653	894	1420	2060	2410	2650	2940	3190	
$k_1 = \frac{1}{4.t}(P-Q-R)$	—	5.73	5.17	5.23	4.90	5.05	5.47	5.82	5.96	[6.32]	—	Mittel 5.42

II. Tabelle zu Versuch VI. [2]

Zeit t (Min.)	0	2.7	5	8,1	12.5	22.0	36.5	47.1	58.5	80	∞
Gefunden $l_t . 10^{+5}$	2320	2305	2296	2282	2268	2237	2201	2184	2166	2149	2134
[Trisalz β] $x . 10^{+6}$	0	258	418	653	894	1420	2060	2410	2650	2940	3190
[HCl] = c	0.06	0.06	0.06	0.06	0.0595	0.0595	0.0595	0.0595	0.059	0.059	—
$k_1' = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{c^2+K} \ln \frac{a c^2}{a c^2 - x(c^2+K)}$	—	5.67	5.62	5.07	4.77	4.78	4.84	4.86	4.81	4.50	—

[1]) K = 0.00149. [2]) K = 0.0012, daher der Unterschied zwischen k_1 und k_1'.

Im Mittel ergiebt sich also die absolute Constante der Bildungsgeschwindigkeit von Trisalz β aus Krystallviolett und Salzsäure zu $k_1 = 5.2$, und da $K = \frac{k_2}{k_1}$ im Mittel $K = 1.12 . 10^{-3}$ ist, so wird die absolute Constante der Zerfallsgeschwindigkeit von Trisalz β in Krystallviolett und Salzsäure $k_2 = 0.0058$.

III. Zerfallgeschwindigkeit des Carbinoltrisalzes.

Um einen Vergleich des Trisalzes β mit Carbinoltrisalz durchzuführen, ist die kinetische Constante, welche die Geschwindigkeit des Zerfalls von Carbinoltrisalz in Farbmonosalz und Salzsäure bestimmt, zu ermitteln.

Das Carbinoltrisalz zerfällt zunächst, wie die folgenden Rechnungen zeigen, in monomolarer Reaction, und über diese Hauptreaction lagern sich zwei inverse Nebenreactionen, Bildung und Zerfall von Trisalz β.

Es sei für $t = 0$ Concentration an Carbinoltrisalz $= c$, an Salzsäure $= b$. Nach t Min. seien x Carbinoltrisalz verschwunden, y (Trisalz β) und z Farbmonosalz, also 2_z HCl pro 1 L erzeugend. Die Geschwindigkeit, mit der das Carbinoltrisalz sich weiterhin vermindert, ist gegeben durch

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (c - x) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1).$$

Die Vermehrungsgeschwindigkeit für Trisalz β ist:

$$\frac{dy}{dt} = k_1 . z . (b + 2_z)^2 - k_2 . y \quad . \quad (2).$$

Aus (1) folgt durch Integration: $x = c - c . e^{-k_3 . t}$; und da $y + z = x$, so wird $z = (c - y) - c e^{-k_3 . t} = p - c e^{-k_3 . t}$. Die Grösse p ist um so mehr eine von der Zeit unabhängige Constante, je kleiner t und b, und in dem unten berechneten Versuch von Hantzsch sehr nahe gleich c. Gleichung (2) nimmt nun die Form:

$$\frac{dy}{dt} = k_1 (p - c e^{-k_3 t}) \; (b + 2 \, (p - c e^{-k_3 t}))^2 - k_2 . y$$

$$\text{oder } \frac{dy}{dt} = F(t) - k_2 . y \text{ an.}$$

Die Integration ergiebt $y . e^{k_2 t} = \int F(t) . e^{k_2 . t} . dt$ und schliesslich

$$y = k_1 . e^{-k_2 . t} \left[\frac{p (b + 2 p)^2}{k_2} (e^{k_2 t} - 1) - \frac{c (b + 2 p) (b + 6 p)}{k_2 - k_3} (e^{(k_2 - k_3) . t} - 1) \right.$$
$$\left. + \frac{4 c^2 (b + 3 p)}{k_2 - 2 k_3} (e^{(k_2 - 2 k_3) t} - 1) - \frac{4 c^3}{k_2 - 3 k_3} (e^{(k_2 - 3 k_3) t} - 1) \right].$$

Diese Exponentialgleichung dient dazu, aus c (sehr nahe = p), b, k_1 und k_2 die in jedem Zeitpunkte der Reaction vorhandene Con-

centration von Trisalz $\beta = y$ zu berechnen, wenn man zunächst für k_3 passende Näherungswerthe einführt; die damit berechneten Werthe von y dienen nun rückwärts dazu, die genaueren Werthe von k_3 zu finden.

Zur Berechnung dieser Näherungswerthe von k_3 dienen Messungen von Hantzsch und Osswald (diese Berichte **33**, 755 [1900]). Für eine Lösung von Carbinoltrisalz (das 1 pCt. Bromwasserstoff zuviel enthielt) der Verdünnung $v = 261$ L, wo also $c = 0.00383$, $b = 0.000115$, fanden diese Forscher folgende Leitfähigkeitszeitcurve (25°):

Zeit t Min.	2	7	12	37	67	92	4 Stdn.
$l_t\ (\Omega^{-1}\ cm^{-1})$	0.00174	0.002	0.00214	0.00254	0.00278	0.00286	0.00303[1]

Da Trisalz β und Carbinoltrisalz sehr nahe gleiche Aequivalentleitfähigkeit besitzen werden, so kann man die jeweilige Summe der Concentrationen [Carbinoltrisalz] + [Trisalz β] = s nach der oft verwendeten Gleichung:

$$s = \frac{a . b' (l_a' + l_b' - l_t)}{2 (a . l_b' - b l_a')}$$

berechnen, wo

$a = 0.00383$, $b' = 0.00777$, $l_a' = 0.000311$, $l_b' = 0.002826$ [Tabelle I, S. 3647].

Es ist zweckmässig, die Zeitzählung im Momente $t = 2$ zu beginnen. Gesammttrisalzconcentration sei hier s_0; die kleinere Trisalz-β-Menge lässt sich in den ersten Stadien neben der Carbinoltrisalzmenge vernachlässigen, und es wird $k_3' = \frac{1}{t} \ln \frac{s_0}{s}$.

Zeit t Min.	0	5	10	35	65	90
$l_t\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$	0.00174	0.00200	0.00214	0.00254	0.00278	0.00286
s	0.00247 $= s_0$	0.00201	0.00177	0.00107	0.00063	0.00049
$k_3' = \frac{1}{t} \ln \frac{s_0}{s}$	—	0.040	0.033	0.023	0.021	0.018

Der durch diesen verkürzten Ansatz bedingte Fehler ist am grössten für die späten k_3'-Werthe; bei den ersten Werthen von k_3' wird die Hydrolyse des Carbinoltrisalzes in Carbinoldisalz Störungen bedingen. Die Berechnungen von y nach der Exponentialgleichung wurden daher für die beiden Näherungswerthe I. $k_3' = 0.04$, II. $k_3' = 0.02$ durchgeführt.

$k_1 = 5.2$, $k_2 = 0.0058$; p wurde gleich $c = 0.00383$ gesetzt, $b = 0.000115$.

[1]) Druckfehler in der Originalabhandlung.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate dieser langwierigen Berechnungen zusammengestellt:

Zeit t Min.		2	7	12	37	67	92
$y = k_1 e^{-k_2 t} - B + C - D)$ für	I. $k_3' = 0.04$	sehr klein	sehr klein	$2.42.10^{-7}$	$7.40.10^{-6}$	$2.83.10^{-5}$	$4.91.10^{-5}$
	II. $k_3' = 0.02$	sehr klein	sehr klein	$4.61.10^{-8}$	$1.95.10^{-6}$	$1.09.10^{5}$	$2.39.10^{-5}$

Die in obiger Tabelle berechneten Werthe der Concentration des Trisalzes β (y) dienen nun dazu, um die genaueren Carbinoltrisalzconcentrationen (s — y) zu berechnen; die corrigirte logarithmische Constante ist dann $k_3 = \frac{1}{t} \ln \frac{s_0}{s-y}$. Man sieht, dass auch nach 90 Min. die durch die Trisalz-β-Menge nothwendige Correctur noch gering ist, sodass der vereinfachte Ansatz (p = c) berechtigt erscheint.

Zeit t Min.		0	5	10	35	65	90
$k_3' = 0.04$	$s - y$	0.00247	0.00201	0.00177	0.00106	0.00060	0.0004 4
	$k_3 = \frac{1}{t} \ln \frac{s_0}{s-y}$	—	0.0406	0.0333	0.0235	0.0217	0.0191
$k_3' = 0.02$	$s - y$	0.00247	0.00201	0.00177	0.001066	0.000619	0.000466
	$k_3 = \frac{1}{t} \ln \frac{s_0}{s-y}$	—	0.0406	0.0333	0.0235	0.0219	0.0185

Bei Beginn der Reaction ist die Concentration der freien Salzsäure noch so gering, dass eine beträchtliche Hydrolyse des Carbinoltrisalzes in Carbinoldisalz und Salzsäure eintreten wird; daher sind die anfänglichen Carbinoltrisalzconcentrationen kleiner als die oben verzeichneten. Dadurch ist erklärlich, dass die Anfangswerthe von k_3 zu hoch ausfallen; der wahrscheinlichste Werth der Wandelungsconstanten des Carbinoltrisalzes ist daher

$$k_3 = 0.02 \ (25^0).$$

Da sich die Zerfallsconstante des sich aus Krystallviolett und Salzsäure langsam bildenden Trisalzes β zu

$$k_2 = 0.0058 \ (25^0)$$

ergab, so muss man schliessen, dass dieses Trisalz β nicht identisch mit dem Carbinoltrisalz ist. Das Trisalz β ist auch verschieden von dem Trisalz α (Hantzsch); denn letztgenannte Verbindung zerfällt in wässriger Lösung sofort, ihre Zerfallsconstante k ist sehr gross, jedenfalls grösser als k_2 oder k_3.

Die Untersuchungen, die für die Malachitgrüngruppe experimentell schon erledigt sind, sollen fortgesetzt werden, namentlich in der Richtung, ob nicht ein der Leitfähigkeitsmethode überlegenes Verfahren doch noch die Identität von Carbinoltrisalz und Trisalz β ($k_3 = k_2$) ergeben wird.

628. K. A. Hofmann und H. Feigel: Umsetzungen von Aethanmercarbid mit Alkalisulfiden und Chlorschwefel.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 23. October 1905.)

Explosive Stoffe sind besonders reactionsfähige Gebilde, so glaubt man wohl allgemein im Hinblick auf das Verhalten von Salpetersäureestern, Chloraten, Peroxyden und Fulminaten. Auch ist die Explosivität im Grunde genommen nichts anderes als die Fähigkeit der Componenten einer Mischung oder Verbindung, sich unter Energieaustritt rapide in einer Richtung umzusetzen, und es liegt die Annahme nahe, dass solche Systeme, die im Sinne einer zwischen ihren Bestandtheilen sich abspielenden Reaction, also gewissermaassen in sich selbst, labil sind, auch gegen chemische Einwirkungen, die von aussen her kommen, wenig Widerstand leisten.

Im auffallenden Widerspruche gegen derartige Anschauungen steht das aus Quecksilberoxyd und alkoholischer Lauge hervorgehende Oxyhexamercuriäthan, $C_2Hg_6O_4H_2$[1]), das, wie schon früher erwähnt, gegen starke Säuren oder Alkalien auffallend widerstandsfähig ist, das aber beim Erhitzen auf ca. 200° äusserst heftig explodirt. Wir meinten früher, dass dieser Vorgang erst dann eintreten könne, wenn durch die erhöhte Temperatur ein Anhydrid, $C_2Hg_6O_3$, entstanden sei, das weiterhin unter jäher innerer Verbrennung zerfiele. Neuerdings aber erfuhren wir, dass auch das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Präparat schon beim Reiben zwischen Papier sehr gefährlich explodiren kann.

Trotz dieser zur Oxydation des Kohlenstoffs führenden Tendenz bewirken Salpetersäure, Chromsäure, Ueberchlorsäure oder Chlorsäure und Bromsäure keine weitere Veränderung als blosse Salzbildung, an der sich das als Base fungirende Molekül $C_2Hg_6O_4H_2$ zunächst mit zwei Hydroxylgruppen betheiligt. Bei längerer Einwirkung können

[1]) K. A. Hofmann, diese Berichte 31, 1904 [1898]; 33, 1328 [1900].

drei Säureäquivalente aufgenommen werden, ohne dass es bis jetzt gelungen wäre, die dem Chlorid $C_2Hg_6Cl_6$ entsprechenden Salze der Sauerstoffsäuren darzustellen. Merkwürdigerweise zersetzt sich das Nitrat, $C_2Hg_6O_4H_4(NO_3)_2$, beim trocknen Erhitzen ruhig, während das analoge Chromat und das Perchlorat leicht verpuffen. Chlorat und Bromat explodiren durch Reibung oder Erhitzung mit grösster Heftigkeit, sind aber feucht oder trocken jahrelang unverändert aufzubewahren und widerstehen selbst starkem Ammoniak viele Stunden lang, ehe sie ganz allmählich Säure verlieren. Ihrer Verwendung an Stelle von Knallquecksilber steht der hohe Quecksilbergehalt entgegen, der die ökonomische Ausnützung dieses theuren Ausgangsmateriales nicht in dem Maasse gestattet wie die Verarbeitung auf das Salz der Knallsäure.

Da nun Oxydationsmittel keinen Abbau des Aethanmercarbides ermöglichten, versuchten wir hierzu die Tendenz des Quecksilbers zur Sulfidbildung verwerthbar zu machen, mit der Nebenabsicht, bei Anwendung von Polysulfiden oder Chlorschwefel ein Perthioäthan zu gewinnen, das für das Verständniss der neuerdings hochwichtigen Schwefelfarbstoffe Bedeutung hätte. In wie fern dies zutrifft, soll später mitgetheilt werden. Die hier beschriebenen Versuche lassen aber deutlich erkennen, welch' zähen Widerstand das Mercarbid selbst gegen specifische Quecksilberreagentien leistet.

Zunächst wurde das aus der Base durch starke Salzsäure entstehende Chlorid $C_2Hg_6Cl_6$ mit der zehnfachen Menge einer 10-procentigen Chlorschwefelbenzollösung mehrere Tage lang in der Schüttelmaschine behandelt, ohne dass irgend eine Veränderung wahrgenommen werden konnte. Auch nach wiederholter Erneuerung der Flüssigkeit erfolgte keine Einwirkung, wie die Analyse des mit Benzol, Alkohol und Schwefelkohlenstoff gewaschenen Materiales bestätigte.

0.2428 g Sbst. lieferten, mit Salpetersäure und Silbernitrat im Einschmelzrohr erhitzt, 0.1380 g Chlorsilber, also 14.05 pCt. Chlor, während die Formel $C_2Hg_6Cl_6$ 14.80 pCt. Chlor erfordert.

Selbst durch Erhitzen des Chlorides mit unverdünntem Chlorschwefel im Autoclaven auf 120° konnte ein Umsatz nicht erzwungen werden. In beiden Fällen erhielten wir bei nachfolgendem Erhitzen mit Natronlauge die explosive Base $C_2Hg_6O_4H_2$ wieder zurück.

Diese selbst verhält sich gegen Chlorschwefel wesentlich anders als ihr Chlorid; sie wird nämlich durch mehrtägiges Schütteln mit 10-procentiger Chlorschwefelbenzolmischung unter Austritt von Quecksilberchlorid intensiv gelb gefärbt. Das Product ändert seine Zusammensetzung auch bei erneuter Behandlung nicht mehr und besteht aus sehr kleinen, gelben Kryställchen.

Die Analyse der mit Benzol, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether gewaschenen, im Vacuum getrockneten Substanz wurde für Chlor und Schwefel

nach der Methode von Carius durchgeführt. Zur Quecksilberbestimmung destillirten wir mit Kalk im Kohlensäurestrom das Metall über.

0.1670 g Sbst.: 0.0776 g $BaSO_4$. — 0.2626 g Sbst.: 0.1512 g AgCl. — 0.2740 g Sbst.: 0.0175 g CO_2, 0.004 g H_2O. — 0.3758 g Sbst.: 0.0240 g CO_2, 0.006 g H_2O. — 0.2214 g Sbst.: 0.1718 g Quecksilber.

$C_2Hg_4Cl_4S_2$. Ber. C 2.33, H — Cl 13.78, S 6.21, Hg 77.66.
Gef. » 1.74, 1.75, » 0.16, 0.17, » 14.23, » 6.38, » 77.60.

Bei trocknem Erhitzen wird neben Quecksilberchlorür eine lauchartig riechende Substanz verflüchtigt, während Kohle hinterbleibt. Verdünnte wie auch concentrirte Salzsäure verändern in der Siedehitze augenscheinlich nicht. Heisse Natronlauge liefert ein dunkelgelb gefärbtes Product, das sich beim Erhitzen ohne Detonation verflüchtigt.

Die Chloratome werden durch wässriges Silbernitrat als Chlorsilber abgespalten, woraus man schliessen darf, dass sie am Quecksilber, nicht am Kohlenstoff haften. Dementsprechend verhält sich auch Quecksilberoxyd gegen eine Chlorschwefelbenzolmischung, indem unter lebhafter Erwärmung Quecksilberchlorid entsteht.

Die Abstammung der in Rede stehenden Verbindung aus dem Hexamercuriäthan und ihre Beständigkeit gegen erneute Behandlung mit Chlorschwefel rechtfertigen die Verdoppelung der nach der Analyse möglichen einfachen Werthe, woraus dann die folgende Formel abzuleiten ist:

$$\overset{\diagup S.S \diagdown}{(ClHg)_2C\text{———}C(HgCl)_2}.$$

Um noch mehr Quecksilberatome gegen Schwefel auszutauschen, liessen wir wässrige Kaliumpolysulfidlösung auf das Chlorid $C_2Hg_6Cl_6$ bei Zimmertemperatur im Dunkeln einwirken. Die Flüssigkeit wurde so oft erneuert, als noch nachweisbare Mengen von Schwefelquecksilber in Lösung[1]) gingen. Nach schliesslichem Waschen mit Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether erhielten wir einheitliche glänzende Krystallnadeln von lebhaft gelber Färbung.

Zur Ermittelung des Chlor- und des Schwefel-Gehaltes oxydirten wir im Rose-Tiegel mit einer Mischung von 8 Theilen Soda auf 1 Theil Salpeter bei 400°. Das Quecksilber wurde nach dem Glühen mit Kalk als Metall gewogen.

0.1166 g Sbst.: 0.1002 g Quecksilber. — 0.1404 g Sbst.: 0.0356 g $BaSO_4$. — 0.1100 g Sbst.: 0.0100 g CO_2, 0.0012 g H_2O. — 0.1170 g Sbst.: 0.0130 g CO_2, 0.0025 g H_2O. — 0.1816 g Sbst.: 0.0450 g AgCl.

$C_2Hg_4Cl_2SH_2$. Ber. C 2.58, H 0.21, Cl 7.63, S 3.44, Hg 86.11.
Gef. » 2.47, 3.03, » 0.12, 0.23, » 6.12, » 3.48, » 85.94.

---

[1]) Schwefelquecksilber löst sich in Schwefelalkalien auf.

Das Deficit im Chlorgehalt ist auf die kaum zu verhindernde Verflüchtigung von Quecksilberchlorür zurückzuführen.

Um zu entscheiden, ob diese Verbindung wirklich das Endproduct der Einwirkung von Kaliumpolysulfid vorstellt, erhitzten wir die entsprechende Mischung unter Verschluss mehrere Stunden lang auf 100°. Das graugrüne Pulver wurde durch Behandeln mit Schwefelkaliumlösung von anhaftendem Quecksilbersulfid befreit und darauf mit Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether gewaschen. Auch so erhielten wir dieselben Krystallnadeln, wie bei niedriger Temperatur, und die Analyse ergab die gleichen Resultate wie vorhin, nämlich:

C 2.92, H 0.43, S 3.63, Hg 85.77.

Kocht man das gelbe Krystallpulver mit Salzsäure, so tritt ein unangenehm zwiebelartiger Geruch auf, der an die von Hofmann und Eichwald[1]) untersuchte Verbindung $ClHg.CH_2.CH_2.HgCl$ erinnert. Daneben entsteht ein weisses, krystallinisches Pulver, das bei nachfolgender Behandlung mit heisser Natronlauge gelb wird und schliesslich beim trocknen Erhitzen ohne Explosion sich verflüchtigt. Eine merkbare Beimengung von unangegriffenem Ausgangsmaterial erscheint demnach als ausgeschlossen.

Concentrirte, heisse Schwefelsäure liefert in der Hitze ein weisses Salz, wie es scheint ohne tiefer greifende Veränderung.

Durch Behandeln mit Ammoniakwasser wird nicht einmal das Aussehen der Substanz beeinflusst.

Silbernitratlösung spaltet die Chloratome ab, wonach anzunehmen ist, dass diese an Quecksilber und nicht an Kohlenstoff gebunden sind.

Dass bei der Einwirkung von Kaliumpolysulfidlösung auf das Chlorid $C_2Hg_6Cl_6$ nur $^2/_3$ der Chloratome entfernt werden, hängt wohl damit zusammen, dass dieses Chlorid selbst[2]) mit heisser, starker Aetzlauge nur sehr langsam in das chlorfreie Oxyd übergeht. Wahrscheinlich wird auch die sich bildende Hg.S.Hg-Gruppe weitere Einwirkung verhindern, ähnlich wie dies bei dem Cyanid[3])

CN.Hg.(Hg:)C.C(:Hg).Hg.CN

durch die Quecksilbercyangruppen geschieht.

Die Structur der in Rede stehenden Verbindung lässt sich am besten im Sinne der folgenden Formel deuten:

ClHg.CH ———— CH.HgCl
   \\Hg.S.Hg/ .

Wie zähe im allgemeinen nicht nur die Quecksilberkohlenstoffbindungen des Hexamercuriäthans, sondern auch die sonst noch vorhandenen anderen Quecksilberbindungen sind, folgt aus dem Verhalten

---

[1]) Diese Berichte 33, 1339 [1900]. [2]) Diese Berichte 31, 1907 [1898].
[3]) Diese Berichte 33, 1338 [1900].

des Oxydes $C_2Hg_6O_4H_2$ gegen concentrirte, methylalkoholische Ammoniumpolysulfidlösung, deren sehr hoher Schwefelgehalt eine tiefer greifende Sulfirung hätte erwarten lassen. Nach mehrwöchentlicher Einwirkung der wiederholt erneuerten Flüssigkeit entstand ein tiefgelbes Pulver, das sich beim Uebergiessen mit Wasser unter Ausscheidung von Quecksilbersulfid dunkel färbte, davon aber durch Waschen mit wässriger Schwefelkaliumlösung befreit werden konnte. Nach endlicher Reinigung mit Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether erschien das gelbe Pulver unter dem Mikroskop einheitlich.

0.1744 g Sbst.: 0.0532 g $BaSO_4$. — 0.2330 g Sbst.: 0.2132 g Quecksilbermetall. — 0.2332 g Sbst.: 0.2484 g Schwefelquecksilber. — 0.2266 g Sbst.: 0.0189 g CO_2, 0.0068 g H_2O.

$C_2Hg_6S_2O_2H_2$. Ber. C 1.81, H 0.15, S 4.84, Hg 90.77.
Gef. » 2.27, » 0.33, » 4.19, » 91.50, 91.81.

Vergleicht man diese Zusammensetzung mit der des Ausgangsmateriales $C_2Hg_6O_4H_2$, so sieht man, dass die Einwirkung des Ammoniumpolysulfides nicht über den Ersatz zweier Sauerstoffatome gegen Schwefel hinausgeht.

Nach dem Vorhergehenden besitzt das Hexamercuriäthan eine auffallend grosse Widerstandsfähigkeit gegen Chlorschwefel und gegen Polysulfide, die andere Quecksilberverbindungen sehr energisch angreifen. Wird doch bekanntlich selbst das Quecksilbercyanid schon von verdünnter Schwefelwasserstofflösung sofort zersetzt und auch das ungewöhnlich stabile Qucksilbersulfid geht nach unserer Erfahrung durch Schütteln mit einer 10-procentigen Chlorschwefelbenzolmischung und nachträgliches Erwärmen mit Aether in Quecksilberchlorid und freien Schwefel über.

Das Cyanid des Tetramercuriäthans[1]), CN.Hg(Hg:)C.C(:Hg).Hg.CN, reagirt verhältnissmässig leicht mit Polysulfiden, ohne jedoch dadurch sofort vollständig abgebaut zu werden.

Man erhält dieses Cyanid durch längeres Erwärmen von Oxyhexamercuriäthan, $C_2Hg_6O_4H_2$, mit wässriger Cyankaliumlösung, wobei zwei Atome Quecksilber als Cyanquecksilber austreten, und ein intensiv gelbes Krystallpulver ausfällt. Für dieses haben Hofmann und Eichwald[2]) die vorstehende Formel näher begründet und gezeigt, dass durch Schwefelwasserstoff aus verdünnt-salpetersaurer Lösung das weisse Sulfid $C_2Hg_4S_2H_2$ ausfällt, ohne dass hierbei Quecksilber verdrängt wird.

Lässt man aber wässrige Kaliumpolysulfidlösung auf das Cyanid einwirken, so wird neben den Cyangruppen auch die Hälfte des

---

[1]) Diese Berichte 31, 1908 [1898] und 33, 1338 [1900].
[2]) loc. cit. 33, 1338 [1900].

Quecksilbers abgespalten. Nach dem Auswaschen des gelben Niederschlages mit Schwefelkaliumlösung, Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether war in dem einheitlich hellgelben Pulver kein Cyan mehr nachzuweisen.

0.1004 g Sbst.: 0.0902 g Quecksilber nach dem Destilliren mit Kalk. — 0.1598 g Sbst.: 0.0390 g $BaSO_4$. — 0.1464 g Sbst.: 0.0295 g CO_2, 0.0115 g H_2O. — 0.1574 g Sbst.: 0.0310 g CO_2, 0.0100 g H_2O.

$C_4Hg_4SH_6$. Ber. C 5.40, H 0.68, S 3.61, Hg 90.29.
Gef. » 5.49, 5.37, » 0.87, 0.70, » 3.35, » 89.84.

Zur Controlle wurde die Behandlung mit der wässrigen Kaliumpolysulfidlösung bei gewöhnlicher Temperatur fortgesetzt und mit diesem Product eine zweite Schwefelbestimmung ausgeführt, die 3.23 pCt. lieferte.

Auf Grund später mitzutheilender Versuche lässt sich folgende Constitutionsformel annehmen: $(Hg:CH.CH_2.Hg.)_2S$, aus der eine gewisse Analogie zu dem aus demselben Cyanid durch rauchende Salzsäure entstehenden Abbauproduct hervorgeht, für welches Hofmann und Eichwald[1]) die symmetrische Formel $ClHg.CH_2.CH_2.HgCl$ ableiteten.

Aehnlich wie mit Kaliumpolysulfid erfolgt die Umsetzung des Cyanotetramercuriäthans, $C_2Hg_4(CN)_2$, bei längerer Einwirkung von methylalkoholischem Ammoniumpolysulfid. Man erneuert die Flüssigkeit so oft, bis kein Schwefelquecksilber mehr austritt und entfernt dieses vollständig durch Auswaschen mit Schwefelkaliumlösung. Der gelbe, mit Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether behandelte Rückstand ändert seine Zusammensetzung auch bei erneuter Behandlung mit dem Polysulfid nicht mehr.

0.1336 g Sbst.: 0.0241 g CO_2, 0.0107 g H_2O. — 0.0916 g Sbst.: 0.0798 g Quecksilber. — 0.1554 g Sbst.: 0.0685 g $BaSO_4$.

$C_2Hg_2SH_4$. Ber. C 5.21, H 0.87, S 6.95, Hg 86.95.
Gef. » 4.92, » 0.89, » 6.05, » 87.12.

Auch hier liegt ein Derivat des symmetrischen Dimercuriäthans vor, dessen zwei Quecksilberatome mit ihren nicht an Kohlenstoff gebundenen Valenzen ein Schwefelatom aufgenommen haben.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Quecksilbercarbide beweisen, dass Quecksilberatome ganz erstaunlich zähe an Kohlenstoff gebunden sein können. Sie liefern aber auch ein Material, das noch in verschiedenen anderen Richtungen verwerthbar ist, wie später gezeigt werden soll.

---

[1]) Diese Berichte 33, 1339 [1900].

629. Oskar Eckstein: Ueber Binaphtylenoxyde[1]).

(Eingegangen am 23. October 1905.)

In der Literatur findet sich neben dem gewöhnlichen β-Binaphtylenoxyd, das durch Destilliren von β-Naphtol mit Bleioxyd erhalten wird, ein Isonaphtylenoxyd beschrieben, welches beim Erhitzen von β-Binaphtol mit Zinkchlorid[2]) entsteht. Das Letztere soll sich von β-Binaphtylenoxyd durch seinen Schmelzpunkt, sowie den Schmelzpunkt der Pikrinsäureverbindung und durch verschiedene Farbenreaction bei der Behandlung mit conc. Schwefelsäure unterscheiden. Eine genaue Vergleichung der Eigenschaften des nach der Methode von Knecht und Unzeitig[3]) gewonnenen gereinigten β-Binaphtylenoxyds mit der aus β-Binaphtol hergestellten sogenannten Isoverbindung, sowie das Studium der Pikrinsäurederivate ergab derartige Uebereinstimmung, dass die Identität des Isonaphtylenoxyds mit dem β-Binaphtylenoxyd als erwiesen erscheint. Es gelang auch, die weitgehenden Divergenzen in den Schmelzpunktsangaben der Pikrinsäureverbindungen aufzuklären[4]). Die einzig in der Literatur erwähnte Verbindung $C_{20}H_{12}O.2C_6H_2(NO_2)_3OH$ bildet sich nämlich nur bei Anwendung eines sehr grossen Ueberschusses von Pikrinsäure; im anderen Falle scheidet sich eine Verbindung $C_{20}H_{12}O.C_6H_2(NO_2)_3OH$, eventuell Mischungen dieser Verbindung mit freier Pikrinsäure, aus, die sich durch niedrigeren Schmelzpunkt und etwas grössere Beständigkeit von dem Dipikrat unterscheiden. Sowohl aus dem gewöhnlichen, als aus dem sogenannten isomeren Binaphtylenoxyd konnten beide Pikrinsäureverbindungen in reinem Zustand erhalten werden; ein Vergleich der beiden Monopikrate sowohl als der Dipikrate ergab vollkommene Identität. Ebenso zeigen die auf verschiedene Arten hergestellten, sorgfältig gereinigten Proben von Binaphtylenoxyd völlige Uebereinstimmung in ihrem Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, welche sie mit rother, beim Erwärmen in Blau übergehender Farbe löst. Wasserzusatz liefert in beiden Fällen fluorescirende Lösungen.

Der Identitätsnachweis der beiden Dinaphtylenoxyde und die quantitative Ueberführung des Binaphtols in Binaphtylenoxyd bei verhält-

---

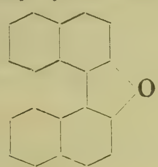
[1]) Die vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium der Universität Genf ausgeführt.

[2]) Diese Berichte **15**, 2171 [1882].

[3]) Ann. d. Chem. **209**, 138.

[4]) Knecht und Unzeitig geben 135°, Merz und Weith 170—171°, Walder 171° als Schmelzpunkt der Pikrinsäureverbindung des β-Binaphtylenoxyds aus β-Naphtol + Bleioxyd, Walder giebt 135° als Schmelzpunkt des Pikrates seiner Isoverbindung an.

nissmässig niederer Temperatur gestatten, die bisher unbekannte Constitution des gewöhnlichen β-Binaphtylenoxyds auf die von β-Binaphtol zurückzuführen. Wie Walder durch Oxydation des β-Binaphtols zu β-Oxy-naphtoylbenzoësäure und durch Reduction zu α-Dinaphtyl bewiesen hat, befindet sich die Bindung der beiden Naphtalinkerne in *o*- oder *m*-Stellung zu den Hydroxylgruppen. Der von Pozzi-Escot[1]) auf Grund von Kuppelungsversuchen mit Diazoverbindungen aufgestellten Auffassung des β-Binaphtols als eines 2.2'-Dioxy-3.3'-Dinaphtyls widerspricht die leichte Reducirbarkeit der Verbindung zu α,α-Dinaphtyl. Fosse's Arbeiten[2]) sprechen gegen eine *m*-Stellung der Dinaphtylbindung zu den Hydroxylgruppen des β-Binaphtols, sodass Letzteres als 2.2'-Dioxy-1.1'-Dinaphtyl und das β-Binaphtylenoxyd als



aufzufassen ist.

Darstellung von β-Binaphtylenoxyd aus β-Naphtol.

80 g β-Naphtol werden mit 250 g Bleioxyd in einer weithalsigen Retorte erhitzt. Zuerst sublimirt Naphtol; bei höherer Temperatur geht eine gelbliche Masse über, die mit Natronlauge ausgekocht wird. Es hinterbleibt ein bei 130° schmelzender Rückstand, der aus Alkohol unter Zusatz von Knochenkohle umkrystallisirt wird. Schmelzpunkt des noch gelblichen krystallisirten Productes: 153°. Ausbeute: 8.5 g gleich 12 pCt. des angewandten β-Naphtols. Durch Ueberführung in die Verbindung mit 1 Molekül Pikrinsäure (siehe unten), vier- bis fünf-maliges Umkrystallisiren und Zersetzen derselben wurde vollständige Reinigung erzielt. Schmelzpunkt des reinen, farblosen Productes: 158.5° (corr.).

Pikrinsäureverbindungen des β-Dinaphtylenoxyds aus β-Naphtol + PbO.

Um die Pikrinsäureverbindungen des β-Dinaphtylenoxyds zu erhalten, wurden die Benzollösungen der Componenten vermischt; Chloroform erwies sich als Lösungsmittel zu diesem Zweck weniger brauchbar.

Verbindung $C_{20}H_{12}O.C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Gesättigte, heisse Lösungen von 1.2 g Dinaphtylenoxyd und 2.4 g Pikrinsäure färben sich beim Zusammenbringen weinroth, und nach

[1]) Compt. rend. 138, 1618—1619. [2]) Bull. soc. chim. [3] 21, 650.

kurzer Zeit scheiden sich dunkelrothe, büschelförmig gruppirte, glänzende Krystalle vom Schmp. 160° aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren steigt der Schmelzpunkt auf 163—163.5° (corr.). Die Verbindung zersetzt sich beim Stehen an der Luft, rascher beim Lösen in Alkohol oder Wasser.

1.8436 g Sbst.: 0.8741 g Pikrinsäure.

Ber. für		
$C_{20}H_{12}O.C_6H_2(NO_2)_3OH$	$C_{20}H_{12}O.2C_6H_2(NO_2)_3OH$	Gef.
46.08	63.1	47.01.

Verbindung $C_{20}H_{12}O.2C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Zur Lösung von 0.8 g Oxyd wurde eine kalte Lösung von 3 g Pikrinsäure zugesetzt. Ein ziegelrothes Krystallpulver scheidet sich aus, das nach wiederholtem Umkrystallisiren aus wasserfreiem Benzol einen Schmelzpunkt von 168.5° aufweist. Getrocknet bei 100° im Vacuum.

0.5584 g Sbst.: 0.3545 g Pikrinsäure.

$C_{20}H_{12}O.2C_6H_2(NO_2)_3OH$. Ber. 63.1. Gef. 63.2.

Darstellung von Binaphtylenoxyd aus β-Binaphtol.

Ein Vergleich der verschiedenen Darstellungsmethoden des Binaphtols führte zu dem Ergebniss, dass die Julius'sche Methode[1], d. h. Oxydation einer alkalischen Lösung von β-Naphtol mit Eisenchlorid, die reichlichsten Ausbeuten (80 pCt. des angewandten Naphtols), eine Abänderung der Fosse'schen Methode dagegen das reinste Product ergab.

10 g β-Naphtol werden im Kolben mit 1 L Wasser zum Sieden erhitzt und 15 g Kupferacetat in kleinen Portionen zugegeben. Man lässt etwa 5 g Ammoniaklösung zutropfen und fügt nach 1½-stündigem Erhitzen überschüssige Natronlauge zu. Nach Abfiltriren des ausgeschiedenen Kupferoxyds wird das Binaphtol mit Salzsäure gefällt, filtrirt und mit kochendem Wasser gewaschen. Ausbeute 6 g (60 pCt.). Schmp. 117°.

Einwirkung von Phosphorchloriden auf β-Binaphtol.

Zwecks Ueberführung des β-Binaphtols in Binaphtylenoxyd erwies es sich als vortheilhaft, an Stelle des von Walder verwandten Zinkchlorids Phosphorchlorid zu gebrauchen.

In Toluollösung sind Phosphortrichlorid sowohl als Phosphoroxychlorid ohne Einwirkung auf Binaphtol. Dagegen wird bei vierstündigem Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Phosphor-Oxychlorid oder -Trichlorid auf dem Wasserbade das

[1]) Chem. Ind. 1887, 97.

β-Binaphtol in ein dickes braunes Oel übergeführt, das sich nur bei längerem Kochen mit Natronlauge zu Binaphtolnatrium löst. Bei dieser Reaction werden offenbar Phosphorsäureester des Binaphtols gebildet. Naphtylenoxydbildung findet bei 100° noch nicht in erheblichem Maasse statt. Eine Ausbeute von 30 pCt. Binaphtylenoxyd wurde beim Destilliren des Binaphtols mit Phosphortrichlorid erzielt.

Quantitative Ausbeute an Binaphtylenoxyd konnte auf folgende Weise erzielt werden:

3.5 g β-Binaphtol wurden mit 4 g Phosphoroxychlorid in der Retorte vorsichtig erwärmt und der Ueberschuss an Chlorid bei möglichst niedriger Temperatur abdestillirt. Bei langsamem, stärkerem Erhitzen bildet sich ein gelbes, sofort erstarrendes Sublimat, welches nur noch ganz geringe Mengen Binaphtol einschliesst. Es zeigt nach dem Auswaschen mit warmer, verdünnter Natronlauge einen Schmelzpunkt von 150°, der nach dem Umkrystallisiren, Ueberführen in die Pikrinsäureverbindung u. s. w. (s. oben) auf 158.4° (corr.) steigt. Die Verbindung ist farblos; ihre Lösungen zeigen ebenso wie die des aus β-Naphtol hergestellten Oxyds starke Fluorescenz.

Pikrinsäureverbindungen des Dinaphtylenoxyds aus β-Binaphtol + $POCl_3$ (vergl. S. 3661).

Bei der Verwendung von 1 g Dinaphtylenoxyd auf 1.7 g Pikrinsäure wurden dunkelrothe Krystalle erhalten, die gereinigt bei 163° (corr.) schmolzen.

0.5576 g Sbst. lieferten 0.2572 g Pikrinsäure.

$C_{20}H_{12}O.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Ber. 46.08. Gef. 46.13.

Bei Verwendung von 6 g Pikrinsäure auf 1.5 g Oxyd wurde ein ziegelrothes Krystallpulver erhalten, welches nach dem Umkrystallisiren bei 167.5° schmilzt.

0.2418 g Sbst. lieferten 0.1535 g Pikrinsäure.

$C_{20}H_{12}O.2C_6H_2(NO_2)_3OH$. Ber. 63.1. Gef. 63.5.

Zum Schluss seien in folgender Tabelle die Schmelzpunkte des aus β-Naphtol + PbO (I) und aus β-Binaphtol + $POCl_3$ (II) erhaltenen Binaphtylenoxyds zusammengestellt.

	Schmp.	Monopikrat	Dipikrat
β-Binaphtylenoxyd I	158.5°	163—163.5°	168.5°
β-Binaphtylenoxyd II	158.4°	163°	167.5°

University of Chicago, 8. October 1905.

630. W. Tschelinzeff: Ueber die Umwandelung individueller magnesiumorganischer Verbindungen in Grignard-Baeyer-sche Oxoniumbasen und die thermochemische Untersuchung dieser Reaction.

(Eingeg. am 16. October 1905; mitgeth. in der Sitzg. von Hrn. J. Houben.)

I. Theoretischer Theil.

Grignard's Methode liefert, wie aus den Arbeiten von Blaise[1]) und von Grignard selbst folgt, eigentlich nicht die individuellen magnesiumorganischen Verbindungen, sondern deren Aethercomplexe, von welchen der Uebergang zu den individuellen magnesiumorganischen Verbindungen nach den Versuchen der erwähnten Forscher unmöglich ist. Auf Grund der Analyse bestimmte Blaise, dass diese Verbindungen auf jedes Molekül Magnesiumhalogenalkyl ein Molekül Aether enthalten. Ich meinerseits habe, eine Methode, die auf der katalytischen Einwirkung der tertiären Amine[2]) begründet ist, benutzend, die individuellen magnesiumorganischen Verbindungen dargestellt und ihr Verhalten zum einfachen Aether untersucht: es erwies sich, dass beim Zusammenbringen der genannten Körper schon unter gewöhnlichen Bedingungen eine heftige, rasch verlaufende Reaction eintritt, in Folge deren die individuellen halogenirten magnesiumorganischen Verbindungen sich in Verbindungen umwandeln, welche sowohl ihren Bestandtheilen, wie auch allen ihren Eigenschaften nach mit den Grignard'schen Aethercomplexen vollkommen identisch sind. Indem man zu der nach dieser Methode in Benzol dargestellten, festen, halogenirten, magnesiumorganischen Verbindung allmählich Aether hinzufliessen lässt, kann man die Richtigkeit der Formel von Blaise auch auf synthetischem Wege beweisen, da das Magnesiumhalogenalkyl, mit Aether in Verbindung tretend, sich allmählich im Benzol auflöst, wobei die vollkommene Auflösung der ganzen Menge der magnesiumorganischen Verbindung geradezu die äquimolekulare Menge Aether erfordert.

Was die Structur dieser Aetherverbindungen anbetrifft, so hat Grignard[3]) vorgeschlagen, den Aether darin als Krystallisationsäther zu betrachten, ohne in weitere Discussion über die Art und Weise seiner Bindung mit dem Molekül des Magnesiumhalogenalkyls einzutreten, und hat dies durch die Formel $R.MgX, R_2O$ ausgedrückt. Aber kurz darauf hat A. von Baeyer[4]), nachdem er mit seinem Mitarbeiter V. Villiger eine grosse Reihe den Aetherverbindungen

---

[1]) Compt. rend. 132, 839.
[2]) Diese Berichte 37, 4534 [1904].
[3]) Grignard, Dissertation S. 15.
[4]) Diese Berichte 35, 1201 [1902].

analoger Complexe von verschiedenen Salzen mit organischen Sauerstoffverbindungen — Complexe, welche sich Structurformeln unter Annahme der Vierwerthigkeit des Sauerstoffs sehr gut anpassen, — dargestellt hat, seine Ansicht über diese Substanzen, als Verbindungen vom Oxoniumtypus, ausgesprochen und dafür die Formel $\frac{R}{R}>O<\frac{MgR}{X}$ aufgestellt. Gleichzeitig mit dieser Formel kann eine andere, und zwar die folgende $\frac{R}{R}>O<\frac{R}{Mg.X}$, in Betracht gezogen werden. Obgleich sie die Vierwerthigkeit des Sauerstoffs nicht aufhebt und von einigen Verfassern[1]) mit der Baeyer'schen Formel verwechselt wird, so ist sie doch vorläufig keineswegs experimentell begründet. Endlich können diese Verbindungen vom Standpunkte der Werner'schen[2]) Vorstellungen angesehen werden, wenn auch vorläufig ausschliesslich theoretisch; dieser Theorie zufolge kann die Structur der magnesiumorganischen Aetherverbindungen beispielsweise in folgendem Schema ihren Ausdruck finden: $\left(\frac{R}{R}>O \ldots MgR\right)X$.

Von allen diesen Ansichten halten wir für die wohlbegründetste diejenige A. von Baeyer's: ohne die Grenzen der Structurtheorie zu überschreiten, giebt sie uns die bei dem gegenwärtigen Stande der Chemie bestmögliche Erklärung für den inneren Bau der uns interessirenden Complexe, indem sie, wie dies eine Menge anderer analoger Fälle erfordert, die erwähnten Vorstellungen am natürlichsten erweitert.

In Anbetracht jener Bedeutsamkeit, welche die magnesiumorganischen Aethercomplexe dank A. von Baeyer dadurch erlangt haben, dass er sie in die Reihe der Oxoniumbasen gestellt hat, unternahm ich ihre Untersuchung von thermochemischer Seite, in der Hoffnung, eine derartige Untersuchung könne uns der Kenntniss dieser in mehreren Hinsichten interessanten Verbindungen nicht wenig näher bringen. Ich habe versucht, die Wärme zu messen, die bei der Umwandelung individueller magnesiumorganischer Verbindungen in deren Aetherverbindungen abgegeben wird und die als »Bildungswärme der Grignard-Baeyer'schen Oxoniumbasen aus ihren Componenten« bezeichnet werden kann. Die Ergebnisse dieser Messungen sind von mir weiter im zweiten Theile dieser Arbeit angegeben. Da aber der von mir beschriebene Process demjenigen geradezu entgegengesetzt ist, welchen Blaise und Grignard (ich meine die Aetherausscheidung aus den Aetherverbindungen) zu realisiren erfolglos versucht haben, so werden die von mir gefundenen Zahlen, mit

[1]) E. Beckmann, diese Berichte 38, 905 [1905].
[2]) Ann. d. Chem. 322, 261.

dem entgegengesetzten Zeichen geschrieben, das Wärmeäquivalent auch dieses letzteren Processes ausdrücken, obgleich er, den Arbeiten der erwähnten Verfasser zufolge, auf directem Wege nicht verwirklicht werden kann. Ausserdem wurde das Interesse zur Arbeit noch dadurch erhöht, dass in der Literatur, soviel mir bekannt ist, keine einzige thermische Untersuchung über die Bildung von Oxoniumbasen aufzufinden ist, vielleicht mit Ausnahme der Bemerkung von Archibald und Mc Intosh[1]) über den positiven Wärmeeffect bei der Anlagerung der Halogenwasserstoffsäuren an gewöhnlichen Aether und andere organische Sauerstoffverbindungen, die aber nur qualitative Beobachtungen betrifft.

Vom Standpunkte der Baeyer'schen Formel erscheint der Wärmeeffect des erwähnten Umwandelungsprocesses als summar, da er nach dieser Formel erstens aus der Zergliederungswärme von RMgX in MgR und X, zweitens aus der Anlagerungswärme dieser Gruppen an das Sauerstoffatom des Aethers auf Rechnung seiner überschüssigen Valenzen zusammengesetzt ist. Dementsprechend können die weiter unten aufgestellten Zahlen nicht als directer Ausdruck der inneren Arbeit der überschüssigen Valenzen des Sauerstoffs angesehen werden; nichtsdestoweniger müssen sie auf Grund dieser Formel im engsten Zusammenhange mit dem Uebergange des zweiwerthigen Sauerstoffs zum vierwerthigen stehen. Sie werden, kurz gesagt, für verschiedene Jodide, unter verschiedenen Umständen die Bedeutung der Grösse T in der thermischen Gleichung:

$$RMgJ + \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!>\! O = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!>\! O \!<\! \begin{matrix} MgR \\ J \end{matrix} + T$$

angeben. Da aber die Frage über die gegenseitige Beziehung der Atome in diesen Verbindungen noch nicht als definitiv gelöst erscheint, so werde ich mich vorläufig der endgültigen theoretischen Bearbeitung der gefundenen Zahlen enthalten.

II. Experimenteller Theil.

Zubereitung der Substanz. Die für die Untersuchung nöthige Substanz wurde, in Folge ihrer Neigung zur raschen Zersetzung an der Luft, vor jedem Versuche einzeln dargestellt, und zwar direct in der calorimetrischen Kammer, in welcher der Versuch selbst ausgeführt werden sollte. Zur Darstellung der Substanz nahm ich: erstens $^1/_{20}$—$^1/_{40}$ Grammatom Magnesium in Pulverform; zweitens ca. $1^1/_2$ Mal mehr, als die Theorie fordert, Jodid; drittens 6—8 Mol.-Gew. Lösungsmittel, als welches in einer Versuchsreihe Benzol, in der anderen Benzin diente; und viertens eine Menge von 5 Tropfen Katalysator, dessen

[1]) Journ. chem. Soc. 85, 919.

Rolle Dimethylanilin spielte, also ungefähr 0.1 g oder $^{1}/_{1200}$ Gramm-Mol. Dimethylanilin.

Die unmittelbar in der calorimetrischen Kammer genau abgewogenen Ausgangsmaterialien wurden weiterhin auf dem Wasserbade am Rückflusskühler in der Wasserstoff-Atmosphäre bis zum Beginn der Reaction erhitzt und dann wurde, je nach der Intensität und Geschwindigkeit der Reaction, die Kammer entweder schwach erwärmt oder mit kaltem Wasser abgekühlt. Um die Reaction sicher bis zum Ende zu führen, erwärmte man die Kammer auf's neue auf dem Wasserbade während eines für jeden einzelnen Fall besonders bestimmten Zeitraumes. Die Einzelheiten der Darstellung einer jeden, meiner Untersuchung unterliegenden, Substanz wurden vorher ausgearbeitet, wobei ich zur Beurtheilung der quantitativen Seite der Reaction die Einwirkung des absoluten Aethers auf das erhaltene Product benutzte: die feste magnesiumorganische Verbindung wird dabei fast augenblicklich aufgelöst, und es bleiben, falls die Reaction quantitativ verläuft, am Boden des Reactionsgefässes keine Magnesiumkörnchen übrig. Im Hinblick auf diese für das Erreichen vollkommener Resultate sehr wichtigen Umstände wurde die Substanz in jedem einzelnen Falle der sorgfältigsten Bearbeitung unterworfen.

Es ist überhaupt hervorzuheben, dass die Reaction in Benzol leichter stattfindet, als in Benzin oder Hexan; hierzu kommt, dass man bei dem Versuche selbst, d. h. beim Hinzufliessenlassen des Aethers, im Falle des Benzols eine homogene (ideale) Lösung erhält, im Falle des Benzins und Hexans aber zwei unmischbare Schichten. Was die Jodide anbelangt, so verläuft die Reaction mit Methyljodid so schwer, dass ich gezwungen war, auf die Arbeit mit diesem Jodid unter den angegebenen Bedingungen zu verzichten; mit Aethyljodid kann die Reaction, wenigstens in Benzol, quantitativ durchgeführt werden; mit normalem Propyljodid erfolgt die Reaction noch besser, und zwar sowohl in Benzol, wie in Benzin; im Falle des Isobutyljodids ist die Reactionsgeschwindigkeit fast dieselbe wie beim Aethyljodid; und endlich ruft auch Isoamyljodid eine beinahe ebenso rasche und glatte Reaction hervor wie Propyljodid.

Einrichtung der Versuche. Die Versuche wurden in der silbernen Kammer von Berthelot begonnen, welche jedoch nachher durch die für meine Versuche bequemere durchsichtige Glaskammer ersetzt wurde, da diese den Darstellungsprocess der Substanz zu verfolgen erlaubte. Die Kammer war cylinderförmig und besass ein ebenfalls gläsernes Schlangenrohr, das um die Kammer herumlief und in einer cylindrischen Erweiterung mit langer Ableitungsröhre endigte. Diese Kammer wurde vermittels eines Pfropfens mit zwei

Oeffnungen geschlossen; eine derselben diente vermittelst eines Glasröhrchens und einer schliessenden Gummiröhre für die Aufnahme des Platinrührers zum Umrühren des Reactionsgemisches; durch die andere wurde ein Tropftrichter geführt, um den Aether in die Kammer hineinbringen zu können, wobei in den Aether, zwecks Beobachtung seiner Temperatur, ein Thermometer hineintauchte. Der Versuch selbst wurde in einem Wassercalorimeter ausgeführt; dieses bestand aus einem vergoldeten Messingcylinder von 700 ccm Inhalt, der auf einem isolirenden hölzernen Dreiecke innerhalb des Wasserschutzmantels von Berthelot aufgestellt wurde. Die Temperatur des Systems wurde mit Hülfe eines genauen Thermometers der Firma Baudin mit Eintheilung in $^1/_{50}{}^0$, was den Ablesungsfehler auf 0.002° beschränkte, gemessen; die Ablesung wurde durch ein Visirrohr, welches in der Entfernung von ca. 1 m vom Calorimeter aufgestellt war, ausgeführt.

Die Temperatur des Calorimeters wurde auf 1^0 oder $1^1/_2{}^0$ niedriger, als die Temperatur der umgebenden Luft, fixirt, was einen leichten Temperaturfall in der 5 Minuten dauernden Anfangsperiode bedingte. Das Wasser des Calorimeters wurde während 5—10 Minuten vor dem Versuch und weiterhin während des ganzen Versuches vermittelst eines vergoldeten Messingrührers, der um die Kammer herum von einem kleinen Elektromotor auf und nieder bewegt wurde, umgerührt, wodurch eine gleichmässige und schnelle Wärmevertheilung erreicht war. Die ganze Aethermenge — es wurden annähernd 4 Mol. auf jedes Mol. magnesiumorganischer Verbindung angewandt — ward sofort nach Verlauf der Anfangsperiode auf einmal zugegossen, wonach der Inhalt der Kammer vermittelst des Platinrührers sorgfältig umgerührt wurde. Die Hauptperiode, welche von diesem Augenblicke anfing, dauerte gewöhnlich 4—8 Minuten, während deren jede 30 Secunden Temperaturablesungen gemacht wurden. Die Schlussperiode, die in dem Momente des Temperaturfalles eintrat, dauerte gleich der Anfangsperiode ebenfalls 5 Minuten, wonach der Versuch als beendigt galt.

Berechnung der Resultate. Ich benutzte für meine Versuche ausschliesslich primäre Jodide, wodurch die Berechnung der Resultate bedeutend erleichtert wurde, da die primären Jodide C_2H_5J, C_3H_7J, C_4H_9J und $C_5H_{11}J$ im Gegensatz zu secundären[1]) und tertiären[2]) Halogenverbindungen auf Magnesium, besonders unter den Bedingungen meiner Darstellungsmethode, fast quantitativ im Sinne der Bildung gemischter magnesiumorganischer Verbindungen reagiren; dies

[1]) W. Tschelinzeff, Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 36, 549.

[2]) L. Bouveault, Compt. rend. 138, 1108.

kann bei den niederen Jodiden durch Bestimmung der Menge von Kohlenwasserstoffen, welche beim Zersetzen mit Wasser oder Alkohol entsteht, bewiesen werden.

Die Beimengungen des Magnesiums — Kieselsäure, Kohlenstoff, Eisen und Aluminium —, welche ca. 0.7 pCt. ausmachen, sind in Betracht gezogen worden, sodass die Zahlen auf die wirkliche Quantität Magnesium umgerechnet worden sind. Benzol, Benzin und Aether waren absolut rein: vor den Versuchen wurden sie über metallischem Natrium destillirt.

Der Einfluss des Katalysators erwies sich nach meiner Berechnung als so gering, dass er bei der Berechnung der Versuchsresultate garnicht berücksichtigt wurde. Die Mischungswärme von Aether mit Benzol in der einen Versuchsreihe, und mit Benzin in der anderen, konnte wegen ihrer geringen Grösse[1]) ebenfalls keinen bedeutenden Einfluss auf die Zahlen ausüben, was ich für einen Fall auch bestimmt festgestellt habe.

Was ferner die Wassercapacität der in den Versuchen benutzten Substanzen anbelangt, so wurden dafür folgende Zahlen angenommen: für Magnesium 0.25: für Jodide von 0.15—0.25; für Benzol 0.42; für Benzin mit dem Sdp. ca. 80° 0.49; für Aether 0.52. Für die Wärmecapacität der anderen Theile des calorimetrischen Systems sind folgende Zahlen angenommen worden: für das Glas der Kammer und des Thermometers 0.198; für das Messing des Calorimeters und seines Rührers 0.093; für das Platin des inneren Rührers 0.032; für das Quecksilber des Thermometers 0.032. Was die Wärmecapacität der Aetherverbindung anbetrifft, so wurde sie dem Gesetze von Naumann und Kopp zufolge als additive Grösse in Bezug auf die Wärmecapacitäten von Magnesium, Jodid und Aether angenommen.

Die Correctur für Wärmestrahlung wurde nach der Formel von Pfaundler-Ussoff ermittelt.

Indem ich alle diese Umstände berücksichtigte, habe ich aus den Versuchen dermaassen übereinstimmende Grössen erhalten, dass ich ihren Werth in den weiter folgenden Tabellen nicht nur in grossen Calorien, sondern — dem Vorschlage von W. Ostwald Folge leistend — auch in kleineren Einheiten — Kilojoule — ausgedrückt angebe.

Diese Tabellen sind derartig zusammengestellt, dass deren erstes Drittel angiebt, welche Menge Magnesium und Jodid und in Gegenwart von wieviel Benzol oder Benzin zur Darstellung irgend einer magnesiumorganischen Verbindung gedient hat, und wieviel Aether bei dem Versuch hinzugezogen wurde; im zweiten Drittel der Tabellen bedeuten: W den Wasserwerth des ganzen calorimetrischen Sy-

[1]) Vergl. W. Timofejeff, »Ueber die Bildungswärme nicht-wässriger Lösungen«, Ber. d. Kiew. Polytechn. Inst., 4. Buch [1904].

stems, $t_n - t_0\ (+t_r)$ die Temperaturerhöhung sammt Correctur für Wärmestrahlung und τ die Wärme, welche mit dem Aether eingeführt wird; endlich zeigt das letzte Drittel der Tabellen: in erster senkrechter Reihe die aus dem Versuch gefundene Menge Wärme in in kleinen Cal.; in der zweiten und dritten den thermischen Effect, auf ein Grammmolekül der magnesiumorganischen Verbindung umgerechnet, in grossen Calorien und Kilojoulen.

Versuche in Benzol.

Tabelle I.

Vers.-No.	C_2H_5MgJ: Mg	C_2H_5MgJ: C_2H_5J	C_2H_5MgJ: C_6H_6	$(C_2H_5)_2O$	W	$t_n - t_0\ (+t_r)$	τ	T: Vers.-Cal.	T: Gr.-Mol. Cal.	T: Gr.-Mol. J
1	0.5501	6.08	25.23	7.18	742.84	0.3936	+1.90	290.5	12.67	53.00
2	0.6644	9.49	16.34	7.18	740.7	0.4716	−2.77	352.1	12.72	53.19
									12.70	53.09

$$\left[{}^{C_2H_5}_{J}\!>\!Mg\right] + {}^{C_2H_5}_{C_2H_5}\!>\!O = {}^{C_2H_5}_{C_2H_5}\!>\!O\!<\!{}^{MgC_2H_5}_{J} + 12.7\ \text{Cal.}$$

Tabelle II.

Vers.-No.	n-C_3H_7MgJ: Mg	n-C_3H_7MgJ: C_3H_7J	n-C_3H_7MgJ: C_6H_6	$(C_2H_5)_2O$	W	$t_n - t_0\ (+t_r)$	τ	T: Vers.-Cal.	T: Gr.-Mol. Cal.	T: Gr.-Mol. J
3	0.7981	13.07	14.68	14.36	741.00	0.5601	−3.48	418.5	12.58	52.63
4	1.2010	13.22	16.21	14.36	742.47	0.8501	−0.55	631.7	12.62	52.79
									12.60	52.71

$$\left[{}^{n\text{-}C_3H_7}_{J}\!>\!Mg\right] + {}^{C_2H_5}_{C_2H_5}\!>\!O = {}^{C_2H_5}_{C_2H_5}\!>\!O\!<\!{}^{MgC_3H_7}_{J} + 12.6\ \text{Cal.}$$

Tabelle III.

Vers.-No.	i-C_4H_9MgJ: Mg	i-C_4H_9MgJ: C_4H_9J	i-C_4H_9MgJ: C_6H_6	$(C_2H_5)_2O$	W	$t_n - t_0\ (+t_r)$	τ	T: Vers.-Cal.	T: Gr.-Mol. Cal.	T: Gr.-Mol. J
5	0.6729	8.76	14.94	7.18	740.10	0.5187	+1.12	382.7	13.65	57.09
6	0.8719	9.58	12.64	7.18	740.41	0.6414	−1.11	476.0	13.10	54.80
									13.37	55.94

$$\left[{}^{i\text{-}C_4H_9}_{J}\!>\!Mg\right] + {}^{C_2H_5}_{C_2H_5}\!>\!O = {}^{C_2H_5}_{C_2H_5}\!>\!O\!<\!{}^{MgC_4H_9}_{J} + 13.3\ \text{Cal.}$$

Tabelle IV.

Vers.-No.	$i\text{-}C_5H_{11}MgJ$ Mg	$C_5H_{11}J$	C_6H_6	$(C_2H_5)_2O$	W	$t_n - t_0 (+ t_r)$	τ	T Vers.-Cal.	Gr.-Mol. Cal.	Gr.-Mol. J
7	0.7470	9.80	13.64	7.18	739.93	0.5256	+1.56	387.3	12.44	52.04
8	0.6763	10.68	13.06	7.18	741.02	0.4803	+2.70	353.2	12.53	52.42
									12.48	52.53

$$\left[{i\text{-}C_5H_{11} \atop J}{>}Mg\right] + {C_2H_5 \atop C_2H_5}{>}O = {C_2H_5 \atop C_2H_5}{>}O{<}{MgC_5H_{11} \atop J} + 12.5 \text{ Cal.}$$

Versuche in Benzin.

Tabelle V.

Vers.-No.	$n\text{-}C_3H_7MgJ$ Mg	C_3H_7J	Benzin	$(C_2H_5)_2O$	W	$t_n - t_0 (+ t_r)$	τ	T Vers.-Cal.	Gr.-Mol. Cal.	Gr.-Mol. J
9	0.6347	7.82	13.15	7.18	737.99	0.4388	+0.76	323.0	12.21	51.08
10	0.6642	7.05	13.04	7.18	739.62	0.4590	+2.87	336.6	12.19	51.00
									12.20	51.04

$$\left[{n\text{-}C_3H_7 \atop J}{>}Mg\right] + {C_2H_5 \atop C_2H_5}{>}O = {C_2H_5 \atop C_2H_5}{>}O{<}{MgC_3H_7 \atop J} + 12.2 \text{ Cal.}$$

Tabelle VI.

Vers.-No.	$i\text{-}C_5H_{11}MgJ$ Mg	$C_5H_{11}J$	Benzin	$(C_2H_5)_2O$	W	$t_n - t_0 (+ t_r)$	τ	T Vers.-Cal.	Gr.-Mol. Cal.	Gr.-Mol. J
11	0.8433	10.25	12.16	7.18	740.18	0.5739	+1.97	422.8	12.03	50.32
12	0.5915	8.67	11.71	7.18	739.83	0.3952	−3.48	295.86	12.00	50.20
									12.02	50.26

$$\left[{i\text{-}C_5H_{11} \atop J}{>}Mg\right] + {C_2H_5 \atop C_2H_5}{>}O = {C_2H_5 \atop C_2H_5}{>}O{<}{MgC_5H_{11} \atop J} + 12.0 \text{ Cal.}$$

Der geringe Unterschied zwischen den Zahlen, welche aus Versuchen mit Benzol erhalten werden, und denjenigen im Falle des Benzins, findet nach meiner Ansicht seine Erklärung in zwei Umständen: erstens in der geringen Löslichkeit individueller magnesiumorganischer Verbindungen in Benzol vor dem Versuche, zweitens in der Löslichkeit der entstehenden Aethercomplexe in Benzol während des Versuches selbst. Benzin aber erscheint bezüglich seines Einflusses auf den Wärmeeffect als vollständig indifferentes Mittel, was ich in einem Falle, und zwar beim Propyljodid, unmittelbar experimentell bewiesen habe. Nachdem ich die magnesiumorganische Verbindung

in Benzin dargestellt hatte, habe ich Letzteres abdestillirt und liess den Aether in der calorimetrischen Kammer auf die trockne Verbindung einwirken; dabei wurde fast dieselbe Zahl wie beim Versuche mit Benzin erhalten, wie aus folgenden Daten zu ersehen ist.

Zur Darstellung des Propylmagnesiumjodids wurde in diesem Versuche genommen:

Mg 0.6726 g, C_3H_7J 7.28 g, Benzin 12.8 g.

Darauf wurde sämmtliches Benzin durch Destillation entfernt und die trockne magnesiumorganische Verbindung in der Kammer mit 7.18 g Aether bearbeitet.

Wasserwerth des calorimetrischen Systems: 733.45.

Temperaturerhöhung mit Correctur für Wärmestrahlung: 0.4651°.

Wärmeüberschuss, mit dem Aether eingeführt: 0.71°.

Der aus diesen Zahlen berechnete thermische Effect: 341.8 kleine Cal.

Daraus der molekulare thermische Effect: 12.19 grosse Cal. oder 51.02 Kilojoule.

(Analoge Versuche in Benzin sind in Tabelle V, Vers. No. 9 u. 10, angegeben.)

Was endlich den Einfluss des Aetherüberschusses auf den thermischen Effect anbetrifft, so zeigt die Geringfügigkeit der Zahlen, die man bei diesen Versuchen unter theilweisem Hinzufügen des Aethers erhalten konnte, dass dieser Ueberschuss als einfaches Lösungsmittel auftritt und in diesem Falle z. B. dem Benzin gleichbedeutend ist.

In meinen ferneren Mittheilungen werde ich zeigen, dass auch bei indirecter Bestimmung der oben ermittelten Grössen, nämlich bei der thermischen Untersuchung der Zersetzung mit Wasser einerseits individueller magnesiumorganischer Verbindungen, andererseits ihrer Aethercomplexe, dieselben Zahlen gefunden werden.

Schluss.

Die oben angegebenen Zahlen zeigen, dass die Anlagerung des gewöhnlichen Aethyläthers an Magnesium(halogen)jodalkyle von einer bedeutenden Energieausscheidung begleitet wird. Wenn dieser Umstand noch nicht genügend erklärt, warum die umgekehrte Reaction — das Entfernen des Aethers aus diesen Aethercomplexen — ohne die gleichzeitige Zerstörung der magnesiumorganischen Verbindung selbst durch die zu hohe Temperatur nicht möglich ist, so widerspricht er doch keineswegs dem Misserfolge der Versuche von Blaise und Grignard, welche die Umwandelung dieser Aethercomplexe in die ihnen zu Grunde liegenden individuellen, gemischten, metallorganischen Verbindungen zu realisiren versuchten.

Wenn ferner Grignard zu beweisen vermochte, dass die Reaction von Barbier[1]) eine zusammengesetzte ist, so zeigen meine Versuche

[1]) Compt. rend. 128, 110.

mit Bestimmtheit, dass auch die Reaction von Grignard eigentlich aus zwei Reactionen besteht: 1. der Bildung von Magnesiumhalogenalkylen und 2. der Umwandelung dieser Verbindungen in ihre Aethercomplexe.

Die erhaltenen Resultate beweisen, dass wir hier Verbindungen vor uns haben, welche erstens genau definirt sind, zweitens, wenn sie auch aus Bestandtheilen, die einzeln und für sich existenzfähig sind, bestehen, nichtsdestoweniger sich durch feste Bindungen, die von energetischer Seite den Bindungen typischer, chemischer Substanzen vollkommen gleich sind, auszeichnen. In dieser Hinsicht können diese Ergebnisse als Begründung jener structurellen Vorstellungen angesehen werden, welche durch die, wenn auch beiläufig hingeworfene, so doch äusserst fruchtbare und tiefe Bemerkung A. von Baeyer's über die Constitution der Grignard'schen Aethercomplexe hervorgerufen worden sind.

Zum Schluss halte ich es für meine angenehme Pflicht, hier meine tiefste Dankbarkeit Hrn. A. N. Schtschukareff für sein ungewöhnlich bereitwilliges Mitwirken bei meinen Arbeiten und thätige Mithülfe bei den thermochemischen Messungen auszusprechen. Diese Messungen sind im Laboratorium des Prof. W. F. Luginin ausgeführt worden, und ihre Genauigkeit habe ich den vollkommenen Apparaten dieses prachtvollen Laboratoriums in hohem Maasse zu verdanken.

Moskau, Chem. Universitäts-Laboratorium. 21. April 1905.

---

631. Hans Stobbe: Die Farbe der »Fulgensäuren« und »Fulgide«. (7. Abhandlung über Butadiënverbindungen.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 28. October 1905.)

Vor Jahresfrist habe ich in dieser Zeitschrift[1]) berichtet über eine Gruppe zweifach ungesättigter Säuren, die sich ableiten von einer bisher nicht bekannten Butadiën-β,γ-dicarbonsäure,

$$\begin{array}{l} CH_2:C.COOH \\ CH_2:\dot{C}.COOH \end{array},$$

durch Einführung von Kohlenwasserstoffresten an Stelle der Methylenwasserstoffatome. Wir kennen di-, tri- und tetra-substituirte Säuren:

$$\begin{array}{l} R.CH:C.COOH \\ R.CH:\dot{C}.COOH \end{array}, \quad \begin{array}{l} {}^{R}_{R}{>}C:C.COOH \\ R.CH:\dot{C}.COOH \end{array}, \quad \begin{array}{l} {}^{R}_{R}{>}C:C.COOH \\ \quad\quad\; | \\ {}^{R}_{R}{>}C:C.COOH \end{array}$$

---

[1]) Diese Berichte 37, 2232, 2236, 2240, 2465, 2656, 2662 [1904].

(R = Alkyl oder Aryl) und ferner — unter Berücksichtigung der Natur der Substituenten — sowohl rein aliphatische, als auch Mono-, Di-, Tri- und Tetra-Arylbutadiëndicarbonsäuren.

Von besonderer Wichtigkeit ist ihre Eigenschaft, nur bestimmte Strahlen des weissen Lichtes zu absorbiren. Einige sind gelb bis orange, andere aber auch farblos. Sie bilden leicht Anhydride, die viel tiefere Farben (gelb, orange, roth bis violett) aufweisen und durch einen selten starken Glanz ihrer wohlgeformten Krystalle ausgezeichnet sind.

Dieser beiden hervorstechenden Eigenschaften wegen habe ich für diese Verbindungen einen besonderen Namen gewählt. Abgeleitet von fulgere (glänzen, leuchten), nenne ich die Anhydride »Fulgide« und die dazu gehörigen Säuren »Fulgensäuren«[1]).

Der Vorzug und die Berechtigung dieser neuen Nomenclatur sind leicht einzusehen. Erstens umgeht man die sehr umständlichen rationellen Namen Butadiën-β,γ-dicarbonsäuren u. s. w. Und zweitens schafft man für diese Verbindungen, die sich nicht nur durch die Farbe, sondern auch durch andere bereits skizzirte Eigenschaften[2]) auszeichnen, auch rein äusserlich eine Sonderstellung unter den übrigen zweifach ungesättigten Substanzen.

Wie immer bei organischen Verbindungen, steht auch in unserem Falle die Farbe der Fulgensäuren und Fulgide in naher Beziehung zu ihrer Constitution. Einige Beispiele werden diesen Zusammenhang am besten erläutern:

I. $$\begin{array}{l} {CH_3 \atop CH_3}\!>C:C.COOH \\ \qquad\quad\;\; | \\ {CH_3 \atop CH_3}\!>C:C.COOH \end{array}$$

$\alpha,\alpha,\delta,\delta$-Tetramethylfulgensäure.
Säure: farblos.
Fulgid: farblos.

II. $$\begin{array}{l} {C_6H_5 \atop CH_3}\!>C:C.COOH \\ \qquad\quad\;\; | \\ {CH_3 \atop CH_3}\!>C:C.COOH \end{array}$$

α,α,δ-Trimethyl-δ-phenylfulgensäure.
Säure: farblos.
Fulgid: schwefelgelb.

III. $$\begin{array}{l} {C_6H_5 \atop C_6H_5}\!>C:C.COOH \\ \qquad\quad\;\; | \\ {CH_3 \atop CH_3}\!>C:C.COOH \end{array}$$

α,α-Dimethyl-δ,δ-diphenylfulgensäure.
Säure: farblos.
Fulgid: citronengelb.

IV. $$\begin{array}{l} {C_6H_5 \atop H}\!>C:C.COOH \\ \qquad\quad\;\; | \\ {C_6H_5 \atop H}\!>C:C.COOH \end{array}$$

α,δ-Diphenylfulgensäure.
Säure: farblos.
Fulgid: citronengelb.

[1]) Der Stammkörper der ganzen Reihe $\begin{array}{l} CH_2:C.COOH \\ \quad\;\;\cdot \\ CH_2:C.COOH \end{array}$ heisst also Fulgensäure, dessen Anhydrid, $\begin{array}{l} CH_2:C.CO \\ \quad\;\;\cdot \\ CH_2:C.CO \end{array}\!>O$, Fulgid. Die Bezeichnung der Substitutionsproducte erfolgt in üblicher Weise durch blosse Voranstellung der Alkyl- und Aryl-Namen. Vergl. die oben folgenden Beispiele.

[2]) Diese Berichte **37**, 2237 [1904].

V. $$\begin{array}{l} {C_6H_5 \atop C_6H_5}\!\!>\!C:C.COOH \\ \qquad\qquad\ \ | \\ {C_6H_5 \atop H}\!\!>\!C:C.COOH \end{array}$$

α, δ, δ-Triphenylfulgensäure.
Säure: gelb.
Fulgid: orangeroth.

VI. $$\begin{array}{l} {C_6H_5 \atop C_6H_5}\!\!>\!C:C.COOH \\ \qquad\qquad\ \ | \\ {C_6H_5 \atop C_6H_5}\!\!>\!C:C.COOH \end{array}$$

α, α, δ, δ-Tetraphenylfulgensäure.
Säure: orange.
Fulgid: blutroth.

In diese Tabelle wurden absichtlich nur sechs der einfachst constituirten Fulgensäuren aufgenommen, also lediglich diejenigen. welche am α- und δ-Kohlenstoffatom ausser Wasserstoff die einfachsten aliphatischen und aromatischen Radicale, das Methyl und das Phenyl, enthalten.

Wir erkennen, dass die rein aliphatische, ferner die Monoaryl- und die Diaryl-Fulgensäure, farblos sind, und dass erst bei den Säuren V und VI die Farbe auftritt. Forscht man nach ihrem Ursprung, so wird man hierfür nach einer wohl noch allgemein acceptirten Auffassung die vorhandenen ungesättigten Atomgruppen als Chromophore in Betracht zu ziehen haben: zunächst also die beiden conjugirten Aethylenradicale und dann auch die Carboxyle.

Unsere Beispiele lehren, dass beide Gruppen allein nicht die Farbe hervorrufen können, dass vielmehr das Auftreten der Farbe ausserdem noch bedingt ist durch die Natur und durch die Anzahl der an α- und δ-Stelle befindlichen Radicale. Sind diese gleichfalls ungesättigt (Phenyle) und sind mehr als zwei vorhanden, so wird die Fulgensäure gelb.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei den Fulgiden. Unter ihnen ist nur das erste Glied obiger Reihe, das rein aliphatische Tetramethylfulgid,

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2C:C.CO \\ \qquad\qquad\ \ \vdots \qquad\quad >CO, \\ (CH_3)_2C:C.CO \end{array}$$

farblos; alle übrigen sind von meist sehr intensiver Farbe. Hieraus folgt, dass bei diesen ringförmigen Verbindungen ausser den beiden Aethylenradicalen nur ein einziges Phenyl zur Erzeugung der Farbe genügt, eine Thatsache, welche ohne Zweifel durch den unterschiedlichen molekularen Bau der Fulgensäuren und der Fulgide zu erklären sein wird.

Sehr bedeutsam erscheint mir ferner der Umstand, dass durch Häufung der Phenyle eine so enorme Farbänderung eintritt. Während das Monophenyl- und das Diphenyl-Fulgid noch gelb sind, vertieft sich die Nuance bei weiterem Eintritt von Phenylgruppen bis zum dunklen Roth.

Die Analogie mit den Thiele'schen Fulvenen[1]) und mit desselben Forschers chinoïden Kohlenwasserstoffen[2]) tritt klar zu Tage. Sie

[1]) Diese Berichte 33, 666 [1900]. [2]) Diese Berichte 37, 1463 [1904].

eingehender zu erörtern und ganz allgemein die hier geschilderten Erscheinungen mit Berücksichtigung anderer farbiger Verbindungen theoretisch zu begründen, wird die Aufgabe einer demnächst erscheinenden ausführlichen Arbeit sein.

Nur eins möchte ich zum Schluss noch erwähnen. Dass nicht etwa nur die Aryle oder der Fulgidrest die einzigen Chromophore sind, erhellt durch einen Vergleich der farbigen Verbindungen mit ihren Reductionsproducten. Die gelbe Triphenylfulgensäure liefert die farblose Triphenylbutandicarbonsäure, das rothe Triphenylfulgid das weisse Tetrahydro-triphenylfulgid[1]).

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2C:\dot{C}.COOH \\ C_6H_5.CH:C.COOH\end{matrix} + 4\,H = \begin{matrix}(C_6H_5)_2CH.\dot{C}H.COOH \\ C_6H_5.CH_2.CH.COOH\end{matrix}.$$

Auch alle anderen, auf gleiche Weise hergestellten Butandicarbonsäuren und — worauf besonders hingewiesen sei — alle ihre Anhydride sind farblos. Man könnte sie Leukofulgensäuren und Leukofulgide nennen.

I. $\alpha,\alpha,\delta,\delta$-Tetramethyl-fulgensäure,

$$\begin{matrix}(CH_3)_2C:\dot{C}.COOH \\ (CH_3)_2C:C.COOH\end{matrix}.$$

(Nach Versuchen von Alfred Lenzner.)

Die Tetramethylfulgensäure entsteht in sehr geringer Menge bei der Synthese der Teraconsäure (Dimethylitaconsäure) aus Aceton und Bernsteinsäureester. Man arbeitet nach der von mir angegebenen Methode[2]) und trennt die aus den Rohsäuren erhaltenen schwer löslichen Baryumsalze von den leichter löslichen. Die Ersteren liefern bei der Zersetzung hauptsächlich Teraconsäure neben wenig Tetramethylfulgensäure. Die Trennung beider gelingt durch fractionirte Krystallisation aus Wasser, vorausgesetzt, dass genügend Material, etwa 200—300 g, vorhanden ist. Die Fulgensäure ist die schwerer lösliche; sie scheidet sich daher zuerst aus, zum Theil in Form ihres Anhydrides.

Auch R. Stollé[3]) hat dieselbe Säure bei den von ihm ausgeführten Teraconsäuresynthesen beobachtet. Er verestert die nach meinem Verfahren bereiteten Rohsäuren, destillirt die erhaltenen Oele im Va-

[1]) Diese Berichte 37, 2668 [1904].

[2]) Diese Berichte 26, 2314 [1893]; 36, 197 [1903].

[3]) Journ. für prakt. Chem. [2] 67, 197 [1903].

cuum und trennt auf diese Weise den Teraconsäureester von einem als Nebenproduct auftretenden Lactonsäureester

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2C\,.\,CH.COOC_2H_5 \\ O\!<\quad\;\; | \\ \quad\; CO.C:C(CH_3)_2\end{array}.$$

Letzterer wird beim Kochen mit alkoholischem Kali in das Salz der Tetramethylfulgensäure verwandelt. Aber auch in diesem Falle scheint die Ausbeute nur gering gewesen zu sein.

Viel sicherer und viel erfolgreicher ist der nun folgende Weg, auf dem man den Acetonrest nicht in einer Operation, sondern stufenweise in die Bernsteinsäure einführt. Man stellt zuerst den reinen Teraconsäureester her und condensirt den fertig gebildeten Ester in zweiter Stufe nochmals mit Aceton. Dieser Vorgang verläuft unter geeigneten Versuchsbedingungen ziemlich glatt, da das einzige Methylen dieses Esters wegen der benachbarten Doppelbindung[1]) viel reactionsfähiger ist, als die beiden gleichen Gruppen des Bernsteinsäureesters.

Ausführung der Synthese: Man giebt unter Eiskochsalzkühlung 25 g Teraconsäureester und 10 g Aceton zu 16.5 g staubförmigem Natriumäthylat, welches in absolutem Aether suspendirt ist. Im Verlauf von einigen Tagen hat sich ein gelblicher Salzbrei gebildet. Er wird mit Wasser versetzt und die erhaltene wässrig-alkalische Lösung von der ätherischen Flüssigkeit abgesondert und von den reichlich vorhandenen indifferenten Stoffen durch Ausäthern befreit. Auf Zusatz von Schwefelsäure fällt eine weisse Masse zu Boden, die durch Umkrystallisiren aus Wasser unter eventuellem Zusatz von Knochenkohle in die Tetramethylfulgensäure und in die Teraconsäure zerlegt wurde. Die Ausbeute an Ersterer betrug 40 pCt.[2]).

Die Aetherextracte der alkalischen Salzlösung enthalten Reductions- und Condensations-Producte des Acetons. Nur ein einziges Mal wurden beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels farblose, bei 75° schmelzende Blättchen erhalten; sie sind wahrscheinlich identisch mit dem oben erwähnten Lactonsäureester Stollé's.

Die Fulgensäure ist farblos und schmilzt bei 230° unter Zersetzung.

0.1570 g Sbst.: 0.3470 g CO_2, 0.1032 g H_2O. — 0.1654 g Sbst.: 0.3665 g CO_2, 0.1068 g H_2O.

---

[1]) Diese Berichte 37, 2235 [1904].

[2]) Zwei Versuche, Teraconsäureester und Aceton in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat bei verschiedenen Temperaturen zu condensiren, lieferten keine befriedigenden Resultate.

a) Bei Zimmertemperatur: Bildung von Teraconsäure und Spuren von Tetramethylfulgensäure.

b) Bei Siedehitze des Reactionsgemisches: Fast ausschliesslich Bernsteinsäure erhalten, die durch Spaltung des Teraconsäureesters entstanden ist.

$C_{10}H_{14}O_4$. Ber. C 60.61, H 7.07.
Gef. » 60.28, 60.46, » 7.30, 7.18.

Sie ist in Benzol, Chloroform und Aether schwer löslich, leichter in Alkohol und heissem Wasser.

Das

Tetramethyl-fulgid

entsteht beim Auflösen der entsprechenden Säure in der fünffachen Menge kalten Acetylchlorids. Es hinterbleibt beim Eindunsten dieser Lösung über Natronkalk in Form farbloser Nadeln, die aus Petroläther (unter 50° siedend) umkrystallisirt werden. Farblose Schuppen, Schmp. 59.5°.

0.1543 g Sbst.: 0.3768 g CO_2, 0.0932 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_3$. Ber. C 66.66, H 6.67.
Gef. » 66.62, » 6.74.

Das Fulgid ist sehr beständig gegen Wasser. Es löst sich darin bei längerem Kochen auf und scheidet sich beim Erkalten unverändert ab; in der Mutterlauge ist die Fulgensäure. Aus diesem Grunde verwandelt sich auch die Säure bei Behandlung mit siedendem Wasser umgekehrt in das Fulgid.

II. α,α,δ-Trimethyl-δ-phenyl-fulgensäure (Schmp. 208—210°),

$$\begin{array}{l} {C_6H_5 \atop CH_3}\!>\!C:C.COOH \\ \qquad\quad\;\; | \\ (CH_3)_2C:C.COOH \end{array}.$$

(Nach Versuchen von Robert Rose und Ferdinand Gademann.)

Darstellung: Aus Aceton und γ-Methyl-γ-phenylitaconsäureester[1]) (Sdp. 314—316°). Hierbei entsteht zur Hauptsache die bei 208—210° schmelzende Trimethylphenylfulgensäure; daneben aber auch eine zweite Säure (Schmp. 221—223°), die schon früher von mir unter dem Namen »α-Isopropylen-γ-phenyl-γ-methylitaconsäure« erwähnt ist[2]). Sie ist stereoisomer mit der Ersten. Hr. Gademann ist zur Zeit mit einer speciellen Untersuchung beider Isomeren beschäftigt. Ich erwähne daher vorläufig nur deren Gewinnung, ihre Trennung und das Anhydrid der Ersten.

Das Reactionsgemisch aus 8 g Ester, 2.1 g Aceton, 1.3 g Natrium und 20 g Alkohol scheidet bei fortgesetzter Kühlung auf — 17° im Laufe einiger Tage ein gelbliches Natriumsalz aus. Man vermehrt dessen Menge durch darauf folgendes Aufkochen, lässt wieder erkalten, löst alles in viel Wasser,

[1]) Gewinnung des Esters aus Jodäthyl und dem Silbersalz der Säure, Ann. d. Chem. 308, 118 [1899].

[2]) Diese Berichte 30, 97 [1897].

äthert die entstandene homogene, alkalische Flüssigkeit bis zur Erschöpfung aus und versetzt mit Schwefelsäure. Die niederfallende syrupöse Säuremasse wird abgesondert und mit Barytwasser verseift. Hierbei bilden sich verschieden lösliche Salze. Die reichlicher vorhandenen schwerer löslichen liefern bei der Zersetzung die Trimethylphenylfulgensäure, welche aus ihrer concentrirten, wässrigen Lösung in kleinen, farblosen Nadeln, aus verdünnterer Lösung in wohlausgebildeten, kurzen, sechsseitigen Krystallen ausfällt. Schmp. 208—210°.

0.1226 g Sbst.: 0.3110 g CO_2, 0.0690 g H_2O.

$C_{15}H_{16}O_4$. Ber. C 69.23, H 6.16.
Gef. » 69.18, » 6.25.

Sie ist in Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton leicht, in Benzol und Ligroïn schwerer, in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich.

Die Mutterlaugen ihres Baryumsalzes wurden eingeengt und die rückständigen, leichter löslichen Salze auf die andere isomere Fulgensäure (Schmp. 221—223°) verarbeitet.

α,α,δ-Trimethyl-δ-phenyl-fulgid.

Bildung beim Erwärmen der Säure (Schmp. 208—210°) mit der dreifachen Menge Acetylchlorid. Sobald alles gelöst ist, wird die Flüssigkeit im Exsiccator über Natronkalk eingedunstet, das rückständige Fulgid in Aether aufgenommen und zur Entfernung unveränderter Säure mit verdünnter Sodalösung gewaschen.

Das Fulgid wird aus Petroläther umkrystallisirt. Citronengelbe Nadeln. Schmp. 132—133°. Ist sehr beständig gegen Wasser.

0.1600 g Sbst.: 0.4350 g CO_2, 0.0840 g H_2O.

$C_{15}H_{14}O_3$. Ber. C 74.38, H 5.78.
Gef. » 74.15, » 5.83.

Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, schwerer in hochsiedendem Petroläther.

III. α,α-Dimethyl-δ,δ-diphenyl-fulgensäure,

$$\begin{array}{l}(C_6H_5)_2C.\dot{C}.COOH \\ (CH_3)_2C.C.COOH.\end{array}$$

(Nach Versuchen von Alfred Lenzner.)

Für die Synthese dieser Säure standen uns zwei Wege offen, entweder Condensation des Diphenylitaconsäureesters mit Aceton oder umgekehrt, Condensation des Dimethylitaconsäureesters mit Benzophenon. Wir wählten den Letzteren und erhielten als erstes Reactionsproduct eine Estersäure, der eine der beiden Formeln

$$\begin{array}{l}(C_6H_5)_2C:\dot{C}.COOC_2H_5 \\ (CH_3)_2C:C.COOH\end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l}(C_6H_5)_2C:\dot{C}.COOH \\ (CH_3)_2C:C.COOC_2H_5\end{array}$$

zuzuertheilen ist.

Ausführung der Synthese: 13 g Natriumäthylat werden unter Eiskochsalzkühlung mit einer ätherischen Lösung von 17 g Benzophenon und 20 g Teraconsäureester überschichtet. Das sich rothbraun färbende Gemisch bleibt zwei Tage bei tiefer und einige Tage bei Zimmer-Temperatur stehen. Man versetzt, ohne zu filtriren, mit Wasser und hebt die ätherische Schicht ab. Die wässrige Lösung wird angesäuert und die zu Boden fallende, syrupöse, später erstarrende Estersäure (22 g) abwechselnd aus Benzol und hochsiedendem Petroläther umkrystallisirt. Farblose Prismen, bei 137.5° ohne Zersetzung schmelzend, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

0.1602 g Sbst.: 0.4442 g CO_2, 0.0915 g H_2O.

$C_{22}H_{22}O_4$. Ber. C 75.42, H 6.29.
Gef. » 75.59, » 6.37.

Die Estersäure wird mit Barythydrat verseift. Man erhält dabei ein schwer lösliches Baryumsalz, welches bei der Zersetzung die zweibasische Fulgensäure liefert. Sie wird aus Wasser, dem man zweckmässig 10 pCt. Alkohol zufügt, umkrystallisirt. Sie ist farblos, beginnt bei 188° zu erweichen und schmilzt bei 201° unter Zersetzung und Gelbfärbung.

0.1308 g Sbst.: 0.3586 g CO_2, 0.0677 g H_2O.

$C_{20}H_{18}O_4$. Ber. C 74.53, H 5.59.
Gef. » 74.77, » 5.73.

Die Säure ist leicht löslich in 90-procentigem Alkohol, schwer in Wasser, Aether und Chloroform.

α,α-Dimethyl-δ,δ-diphenyl-fulgid.

Darstellung durch Lösen der Säure in der fünffachen Gewichtsmenge kalten Acetylchlorids. Scheidet sich beim Verdunsten der Reactionsüssigkeit in sechsseitigen, citronengelben Tafeln ab. Schmp. 171.5° (aus Schwefelkohlenstoff). Farbnuance ganz ähnlich derjenigen des α,α-Diphenylfulgids (siehe unter IV).

0.1490 g Sbst.: 0.4314 g CO_2, 0.0696 g H_2O.

$C_{20}H_{16}O_3$. Ber. C 78.95, H 5.26.
Gef. » 78.96, » 5.19.

Das Fulgid ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Aether und Schwefelkohlenstoff.

IV. α,δ-Diphenyl-fulgensäure und Diphenyl-fulgid,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH:C.COOH \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_5.CH:C.COOH. \end{array}$$

Vergl. Dibenzalbernsteinsäure und ihr Anhydrid. Diese Berichte 27, 2405 [1894]; 37, 2240, 2465, 2665 [1904].

V. α,δ,δ-Triphenyl-fulgensäure und Triphenyl-fulgid,

$$(C_6H_5)_2C:\dot{C}.COOH$$
$$C_6H_5.CH:C.COOH.$$

Vergl. Triphenylbutadiëndicarbonsäure und ihr Anhydrid oder α-Benzyliden-γ-diphenylitaconsäure. Diese Berichte 30, 95 [1897]; 37, 2657, 2668 [1994].

VI. $\alpha,\alpha,\delta,\delta$-Tetraphenyl-fulgensäure,

$$(C_6H_5)_2C:\dot{C}.COOH$$
$$(C_6H_5)_2C:C.COOH.$$

(Nach Versuchen von Alfred Lenzner.)

Darstellung: Aus Benzophenon und Diphenylitaconsäureester.

Erstes Verfahren: Eine ätherische Lösung äquimolarer Mengen beider Ingredientien wird auf staubförmiges, unter Aether suspendirtes Natriumäthylat (2 Mol.) gegeben. Zuerst Eiskochsalzkühlung, später Zimmertemperatur. Abscheidung eines Salzes erfolgt nicht beim blossen Stehenlassen, sondern erst beim Erhitzen des Reactionsgemisches.

Zweites Verfahren: Zu demselben Salze gelangt man auch auf andere Weise. Man bereitet Natriumäthylat nach der von mir angegebenen Methode[1]), dampft den darüber befindlichen Aether zum grössten Theile ab und giesst auf den noch warmen Rückstand unter fortgesetztem Umschütteln die auf etwa 80° erhitzte Schmelze von Benzophenon und Diphenylitaconsäureester. Beim Erkalten erstarrt alles zu einem festen Salzbrei.

Auf Zusatz von Wasser zu dem obigen, oder von Wasser und Aether zum zweiten Reactionsproducte bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten. Die obere ätherische enthält neben wenig Benzophenon hauptsächlich das Benzhydrol[2]) (Schmp. 67°), welches ja bei allen analogen Reactionen auftritt. Die wässrige Schicht enthält das Salz einer Estersäure, welches erst durch Kochen mit überschüssigem Alkali das Salz der Dicarbonsäure liefert. Die daraus abgeschiedene flockige Tetraphenyl-fulgensäure wird zur Entfernung gleichfalls vorhandener Diphenylitaconsäure mit viel Wasser ausgekocht. Sie verwandelt sich dabei in eine rothe, siegellackartige Masse, welche zur Hauptsache schon das Anhydrid der Fulgensäure enthält.

Um sie vollständig in das

Tetraphenyl-fulgid

überzuführen, übergiesst man sie mit kaltem Acetylchlorid. Man erhält eine tiefdunkle Lösung, aus der das Fulgid in blutrothen Krystallen des triklinen Systems ausfällt. Es schmilzt bei 219°.

0.1450 g Sbst.: 0.4482 g CO_2, 0.0640 g H_2O. — 0.1583 g Sbst.: 0.4902 g CO_2, 0.0710 g H_2O.

1) Ann. d. Chem. 308, 89 [1899].
2) Vergl. Ann. d. Chem. 308, 90 [1899].

$C_{30}H_{20}O_3$. Ber. C 84.11, H 4.67.
Gef. » 84.30, 84.46, » 4.90, 4.99.

Ausser dieser dunkelrothen, triklinen Modification des Fulgides kann man schon bei der Abscheidung aus Acetylchlorid, viel mehr noch beim Umkrystallisiren aus Eisessig, eine zweite hellrothe Modification isoliren, welche rhombische Krystalle bildet. Ich behalte mir vor, weiteres über diese merkwürdige Erscheinung erst dann zu berichten, wenn eine ganz specielle Untersuchung dieses Isomeriefalles, mit der zur Zeit Hr. Hermann Kretzschmar beschäftigt ist, abgeschlossen sein wird.

---

632. Hans Stobbe und Karl Leuner: Farblose Alkylfulgide.
(8. Abhandlung über Butadiënverbindungen.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 28. October 1905.)

Nachdem in der voraufgehenden Abhandlung gezeigt worden ist, dass die Tetramethylfulgensäure und ihr Fulgid

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2C:C.CO \\ (CH_3)_2C:\dot{C}.CO\end{array}\!\!>O$$

farblos sind, war es angezeigt, auch andere aliphatische Glieder dieser Körperklasse auf ihre Farbe zu untersuchen.

Zu diesem Zweck mussten neue, bisher nicht bekannte Butadiëndicarbonsäuren dargestellt werden. Die hierfür verwendbaren Methoden waren folgende:

1. Condensation zweier Mole eines aliphatischen Aldehydes, z. B. Isobutyraldehyd mit einem Mol Bernsteinsäureester; Bildung einer dialkylirten Fulgensäure

$$2(CH_3)_2CH.CHO + \begin{array}{l}CH_2.COOR \\ \dot{C}H_2.COOR\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}(CH_3)_2CH.CH:C.COOH \\ (CH_3)_2CH.CH:\dot{C}.COOH\end{array}$$

α, δ-Di-isopropylfulgensäure.

2. Condensation eines Moles Isobutyraldehyd mit einem Mol eines γ-dialkylirten Itaconsäureesters, z. B. des Teraconsäureesters; Bildung einer trialkylirten Fulgensäure

$$(CH_3)_2CH.CHO + \begin{array}{l}(CH_3)_2C:C.COOR \\ \qquad\quad \dot{C}H_2.COOR\end{array}$$

$$\longrightarrow \begin{array}{l}\qquad (CH_3)_2C:C.COOH \\ (CH_3)_2CH.CH:\dot{C}.COOH\end{array}$$

α-Isopropyl-δ,δ-dimethylfulgensäure.

Von dem ersten Versuche durften wir uns wenig Erfolg versprechen, weil schon Fittig und Thron[1]) gezeigt hatten, dass aus Isobutyraldehyd und Bernsteinsäureester, sowohl bei Gegenwart von metallischem Natrium, als auch von festem Natriumäthylat, nur wenig Isopropylitaconsäure und Isopropylisoparaconsäure

$$(CH_3)_2CH.CH:\underset{\displaystyle CH_2.COOH}{C}.COOH \quad \text{und} \quad (CH_3)_2\underset{\displaystyle O\;—}{C}.CH_2.\underset{\displaystyle —\;CO}{CH}.CH_2.COOH$$

neben grossen Mengen Succinylobernsteinsäureester, Bernsteinsäure und einem Glykole $C_{18}H_{18}O_2$ entstehen. Trotzdem wiederholten wir diese Versuche, kamen aber, auch bei mehrfacher Aenderung der Temperatur, der Ingredientienmengen und der Mischungsfolge zu keinem wesentlich anderen Resultate. Der Isobutyraldehyd unterscheidet sich eben sehr wesentlich von den meisten aromatischen Aldehyden; er reagirt unter den angegebenen Bedingungen entweder garnicht mit dem Ester oder nur unter einmaliger Condensation mit einem Methylen des Bernsteinsäureesters.

Mehr Aussicht auf Erfolg bot die zweite Synthese, da erfahrungsgemäss das Methylen eines Itaconsäureesters in Folge der benachbarten Doppelbindung viel reactionsfähiger ist, als die Methylene des Bernsteinsäureesters[2]). Der Versuch bestätigte die Voraussetzung. Wir erhielten aus Isobutyraldehyd und Teraconsäureester (Gleichung 2) die erwartete α-Isopropyl-δ,δ-dimethylfulgensäure, allerdings wieder neben vielen anderen, theilweise harzigen Producten. Sie hieraus zu isoliren, war mühsam und zeitraubend. Wir sehen also, dass auch unter diesen Umständen der Aldehyd nur träge reagirt, und dass deshalb das Natriumäthylat auf die vorhandenen Substanzen in anderer Weise einwirken kann. Es verseift den Ester in reichlicher Menge zur Teraconsäure; es reagirt mit Isobutyraldehyd unter Bildung von Isobuttersäure und Isobutylalkohol resp. dessen Derivaten — ein Vorgang, welcher der Bildung von Benzoësäure und Benzylalkohol aus Benzaldehyd analog ist.

Die Isopropyl-δ,δ-dimethylfulgensäure ist nun in der That farblos, desgleichen auch ihr Fulgid.

α-Isopropyl-δ,δ-dimethyl-fulgensäure,

$$(CH_3)_2C:C.COOH.$$
$$(CH_3)_2CH.CH:C.COOH$$

Darstellung: 10 g Isobutyraldehyd (1 Mol) und 30 g Teraconsäureester (1 Mol) werden zu 19.4 g eines in Aether suspendirten und im Eiskochsalzgemisch gekühlten, festen Natriumäthylats (2 Mole) gegeben. Nach dreitägigem

[1]) Ann. d. Chem. 304, 288.

[2]) Vergl. Stobbe, diese Berichte 37, 2235 [1904].

Stehen bei dieser tiefen Temperatur war alles gelöst. Erst als das leichtflüssige Reactionsgemisch aus dem Kühlgefäss genommen wurde, erstarrte es allmählich zu einer Gallerte von Natriumsalzen. Schneller erfolgt dieser Vorgang beim Hineinträufeln weniger Tropfen Wasser.

Setzt man mehr Wasser hinzu, so bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten, eine hellgelbe, ätherische und eine rothe, wässrige. Die erste enthält dunkle, esterartig riechende Oele, aus denen nach mehrtägigem Stehen feine Nädelchen auskrystallisiren. Die wässrige enthält Natriumsalze (von Dicarbonsäuren resp. deren Estersäuren), die durch längeres Kochen mit Barytwasser in Baryumsalze verwandelt werden. Diese Letzteren, theils schwer, theils leicht löslich, wurden abgesondert und lieferten bei der Zersetzung 29.5 g eines Säuregemenges, welches schwach nach Isobuttersäure roch. Hieraus die Isopropyl-dimethylfulgensäure zu isoliren, bietet wegen der vielen harzigen Beimengungen einige Schwierigkeiten. Man extrahirt die halbfeste Rohsäure mit wenig Benzol und krystallisirt den ungelösten Antheil zunächst aus Benzol oder Chloroform, schliesslich aus Wasser um. Bei öfterer Wiederholung dieser Operation erhält man die erwartete Säure, die bei 226° unter Zersetzung schmilzt. Sie ist farblos.

0.1734 g Sbst.: 0.3959 g CO_2, 0.1194 H_2O.

$C_{11}H_{16}O_4$. Ber. C 62.22, H 7.62.

Gef. » 62.27, » 7.72.

Die Säure ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Essigsäure, schwerer in Wasser, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Die Ausbeute ist gering[1]); grosse Mengen der Reactionsproducte, vornehmlich diejenigen aus den verschiedenen Mutterlaugen, blieben amorph. Anfangs schien es, als ob die krystallisirenden Säuren, die aus den ungleich löslichen Baryumsalzen gewonnen waren, verschieden seien. Dem ist jedoch nicht so, da ein bereits vollkommen farbloser, zwischen 200—220° schmelzender Säureantheil nach immer wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser schliesslich den Schmp. 226° erhielt.

α-Isopropyl-δ,δ-dimethyl-fulgid.

Darstellung: Aus reiner Säure und der 10-fachen Menge Acetylchlorid. Bei langsamem Abdunsten der hellgelben Lösung über Natronkalk hinterbleibt das Anhydrid in farblosen Blättchen, die nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther bei 72° schmelzen.

0.1561 g Sbst.: 0.3883 g CO_2, 0.1022 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_3$. Ber. C 67.99, H 7.28.

Gef. » 67.84, » 7.34.

---

[1]) Ein Versuch, diese Säure aus denselben Ingredientien in alkoholischer Lösung zu bereiten, hatte ein noch ungünstigeres Resultat. Wir fanden nur Spuren der Fulgensäure, dagegen reichliche Menge Teraconsäure, neben der nach Johannisbrod riechenden Isobuttersäure.

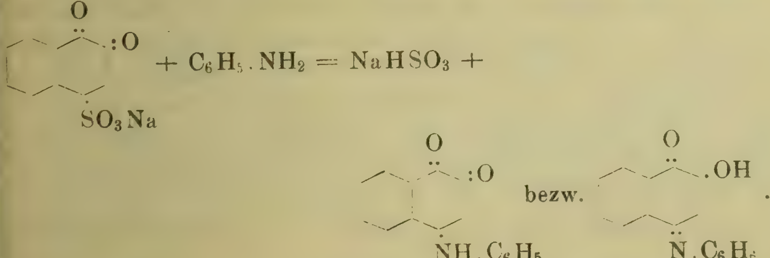
Das Fulgid ist leicht löslich in den gebräuchlichen Flüssigkeiten. Auch aus nicht völlig gereinigter Säure kann man es gewinnen, jedoch nur mit grossen Verlusten. Es hinterbleibt in diesem Falle beim Abdunsten des Acetylchlorides als gelber Syrup, der nur theilweise erstarrt.

633. Franz Sachs und Mario Craveri: Condensationen mit 1.2-Naphtochinonsulfonsäure-(4) (Ehrlich-Herter'sche Reaction).

(Eingegangen am 27. October 1905; vorgetr. i. d. Sitz. von Hrn. F. Sachs.)

Die 1.2-Naphtochinonsulfonsäure-(4) wurde zuerst von O. N. Witt und H. Kaufmann[1]) durch Oxydation der Aminonaphtolsulfonsäuren dargestellt; drei Jahre später wurde sie von M. Böniger im Laboratorium der Firma Sandoz & Cie. nach einer veränderten Methode[2]) erhalten und etwas genauer untersucht. Ihre eminente Reactionsfähigkeit primären Aminen gegenüber ist von diesen Forschern bereits erkannt und auch von anderer Seite bestätigt worden. Die Säure giebt in der Form ihres Natriumsalzes z. B. mit Anilin-Wasser in ganz verdünnter, neutraler, wässriger Lösung (bis 1 : 300000) in der Kälte sofort einen feurig zinnoberrothen Niederschlag. Ebenso reagirt sie mit anderen primären Aminen der Benzol- und Naphtalin-Reihe, ferner beispielsweise mit Aminoazoverbindungen, Phenylendiaminen, Aminophenolen, sowie Amino-Sulfon- und -Carbon-Säuren. Die Reaction vollzieht sich am besten in neutraler oder essigsaurer Lösung, und die Condensationsproducte fallen, sofern nicht Gelegenheit zur Bildung löslicher Salze gegeben ist, sofort als sehr schwer lösliche Niederschläge aus.

Die Condensation der Säure mit Aminen vollzieht sich, wie bereits Böniger erkannt hat, in der Weise, dass schweflige Säure abgespalten wird und an den Platz der Sulfonsäuregruppe der Anilinrest tritt:



[1]) Diese Berichte 24, 3163 [1891]. [2]) Diese Berichte 27, 95 [1894].

Im letzten Jahre haben nun Paul Ehrlich und C. A. Herter[1]) gefunden, dass die Neigung des naphtochinonsulfonsauren Natriums, sich unter Abgabe des Schwefelsäurerestes zu condensiren, noch eine viel grössere ist, als man bisher annahm; sie fanden bei Versuchen, welche zu biologischen Zwecken angestellt wurden, eine grosse Reihe neuer Farbenreactionen dieser Säure, welche sich mit derselben Leichtigkeit vollzogen, wie die Condensation mit primären Aminen. Die Zahl der reactionsfähigen Substanzen wurde vor kurzem durch ausführliche Untersuchungen C. A. Herter's noch erheblich vermehrt[2]).

Von den zahlreichen Substanzen, die nach diesen Arbeiten charakteristische Farbreactionen mit naphtochinonsulfonsaurem Natrium geben, seien hier zunächst diejenigen genannt, deren Reactionsfähigkeit sich auf eine »saure« Methylen- oder Methyl-Gruppe zurückführen lässt. So treten in Sodalösung folgende Färbungen auf: Nitromethan tiefviolett, Trinitrotoluol braunroth, Brenztraubensäureester blaugrün, Acetylaceton braunroth, Acetessigester orangeroth, Cyanacetamid tiefrothviolett, Phenylpyrazolon grünblau, Methylphenylpyrazolon blaugrün, Rhodaninsäure tiefblauviolett u. s. w. Von anderen Substanzen seien hier nur die folgenden erwähnt: Resorcin violett, Phloroglucin braunviolett, Pyrrol purpurviolett, Piperidin scharlachroth, Piperazin roth etc. Im übrigen sei auf die interessanten Untersuchungen Herter's hingewiesen. Ausser diesen Körpern geben noch eine ganze Reihe physiologisch wichtiger Verbindungen intensive Reactionen, sodass diese von Ehrlich und Herter aufgefundene Reaction berufen sein dürfte, in der Biologie eine grosse Rolle zu spielen, da sie bei der Leichtigkeit, mit der sie sich vollzieht, gestattet, unter bestimmten Bedingungen im Thierkörper als Reagens zu dienen.

Im Einverständniss mit den HHrn. Ehrlich und Herter haben wir begonnen, die chemische Natur einiger nach dieser Reaction entstandener Substanzen genauer zu untersuchen und geben im Nachstehenden unsere bisherigen Resultate wieder, denen weitere Mittheilungen folgen sollen.

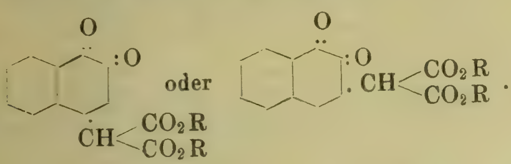
Wir haben zunächst die Reaction zwischen der Naphtochinonsulfonsäure und »sauren« Methylenverbindungen studirt. Es war von vornherein wahrscheinlich, dass die Reaction unter Eliminirung des Sulfonsäurerestes und Eintritt des organischen Restes an dessen Stelle in den Naphtalinkern, sich vollziehen würde. Diese Vermuthung, die schon von Ehrlich und Herter ausgesprochen wurde, hat sich denn auch bestätigt. Bei Anwendung eines Mol.-Gew. naphtochinonsulfonsauren Natriums, 1 Mol.-Gew. der Methylenverbindung

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 41, 379 [1904].

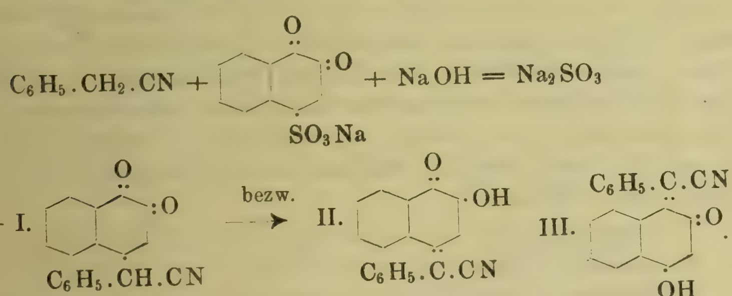
[2]) Journ. of experim. Medicine 7, No. I (Febr. 1905).

und 1 Mol.-Gew. Alkali erhält man glatt 1 Mol.-Gew. Natriumsulfit und 1 Mol.-Gew. des Condensationsproductes.

Die Bildung intensiv gefärbter Substanzen aus Methylenverbindungen und Naphtochinonderivaten hat bereits C. Liebermann[1]) vor einigen Jahren festgestellt. Er erhielt z. B. aus Natriummalonsäureester und Halogenderivaten der Naphtochinone sehr lebhaft gefärbte Substanzen, deren alkalische Lösung aber recht empfindlich ist. Auch aus Naphtochinon selbst und Malonsäureester erhielt er in alkalisch-alkoholischer Lösung insbesondere bei Luftzufuhr ein Condensationsproduct, dem er folgende Formel zuschreibt:



Ganz analog zusammengesetzte Verbindungen erhalten auch wir, nur vollzieht sich bei unseren Versuchen die Umsetzung glatter, da das Natriumsalz der Säure in Wasser leicht löslich ist. Bei der Formulirung des Reactionsproductes werden wir die parachinoïde Formel anwenden, da uns diese den Eigenschaften der Substanzen mehr zu entsprechen scheint. (Die zweite der beiden obigen Formeln halten wir für sehr unwahrscheinlich.) Demnach lässt sich z. B. die Reaction zwischen naphtochinonsulfonsaurem Natrium und Benzylcyanid durch folgende Gleichung ausdrücken:



Die chemischen Eigenschaften entsprechen vollkommen dieser Formel; die Substanz bildet mit Alkalien Salze, giebt ein Monophenylhydrazon, einen Monoalkyläther, sie lässt sich zu einem Hydrochinon reduciren u. s. w.

---

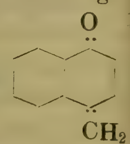
[1]) Diese Berichte 31, 2906 [1898]; 32, 260, 916 etc. [1899].

Gegen die Formel I scheint uns die Thatsache zu sprechen, dass unsere Substanzen Beizen[1]) anzufärben vermögen. Dies steht im Einklang mit den Untersuchungen, die Möhlau und Steimmig[2]) vor kurzem veröffentlicht haben, wonach nur eine Hydroxylgruppe in Orthostellung zum Chromophor vorhanden zu sein braucht, um Beizfärbung hervorzurufen, während Orthochinone der Formel I als Beizfarbstoffe wohl nicht bekannt sind.

Gegen die an und für sich nicht ausgeschlossene Formel III, bei der der Sulfonsäurerest durch Hydroxyl und eins der Ketonsauerstoffatome durch den Methylenrest ersetzt worden ist, spricht die Bildung von Azinen bei der Condensation mit *o*-Phenylendiaminen (cf. den experimentellen Theil), welche sich bei einer solchen Formulirung nicht erklären lassen würde.

Von anderen Methylenverbindungen haben wir bisher *p*-Nitrobenzylcyanid, Malonsäureester, Cyanessigsäureester und Malonitril zur Reaction gebracht. Ueber weitere Condensationen hoffen wir demnächst berichten zu können.

Die Nomenclatur der erhaltenen Verbindungen ist derart gewählt, dass als Grundsubstanz die hypothetische Form



genommen wurde und dieser der Name »1.4-Naphtochinon-4-methid« gegeben wurde.

Die Leichtigkeit, mit der sich die Ehrlich-Herter'sche Reaction bei »sauren Methylenverbindungen« vollzieht, erlaubt es, Verbindungen dieser Körperklasse bequem und schnell in charakteristische, schwer lösliche Substanzen überzuführen. Man kann durch sie Vertreter dieser Gruppe mindestens ebenso glatt in wohldefinirbare Producte überführen, wie mittels der Diazoniumverbindungen, sodass wir zum Nachweis derartiger Verbindungen jetzt folgende Condensationreactionen besitzen:

1. Einwirkung von salpetriger Säure und Bildung von Oximen der entsprechenden Ketone: R.C(:N.OH).R'.

2. Einwirkung von Diazoniumverbindungen und Bildung von Azokörpern $R.CH(.N:N.C_6H_5).R'$ resp. Hydrazonen $R.C(:N.NH.C_6H_5).R'$.

3. Einwirkung von Aldehyden und Bildung von z. B. Benzylidenverbindungen.

---

[1]) Insbesondere Cer-, Thorium-, Zirkon-, Yttrium-, Wismuth-Beizen. Näheres wird an anderer Stelle mitgetheilt werden.

[2]) Zeitschr. für Farben- und Textil-Chemie 3, 358 [1904].

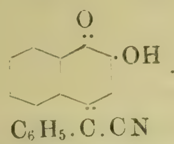
4. Einwirkung aromatischer Nitrosoverbindungen unter Bildung von Azomethinen (Ehrlich-Sachs): $R.C[:N.C_6H_4.N(CH_3)_2].R'$.

5. Condensationen mit Naphtochinonsulfonsäure unter Bildung von Naphtochinon-methiden.

Experimenteller Theil.

A. 1.2-Naphtochinon-4-sulfonsaures Natrium und Benzylcyanid.

1. 2-Oxy-1.4-Naphtochinon-4-Phenyl-cyan-methid,



2.6 g 1.2-naphtochinon-4-sulfonsaures Natrium werden in 50 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 1.2 g Benzylcyanid in 50 ccm Alkohol in der Hitze vermischt. Der letzteren Lösung hat man kurz zuvor 1 Mol.-Gewicht Natronlauge zugesetzt. Beim Umschütteln entsteht rasch eine dunkelviolette Färbung. Man lässt abkühlen und versetzt mit 1 Mol.-Gewicht verdünnter Schwefelsäure, wodurch sofort ein hellgelber Niederschlag entsteht, während sich ein Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar macht.

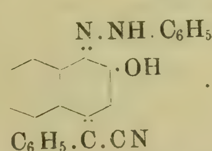
Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig erhält man gelbe Nadeln, die bei 201° schmelzen und sich auch in Aether, Essigester und Benzol in der Wärme leicht lösen, in Aceton und Chloroform aber schon in der Kälte leicht löslich sind. Die Ausbeute beträgt 2.4 g.

Giebt in Alkohol mit Natronlauge eine schön rothe Färbung, die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist dunkelviolett.

0.1004 g Sbst.: 0.2986 g CO_2, 0.0374 g H_2O. — 0.2022 g Sbst.: 8.8 ccm N (19°, 749 mm).

$C_{18}H_{11}O_2N$. Ber. C 79.09, H 4.05, N 5.14.
Gef. » 78.94, » 4.16, » 5.02.

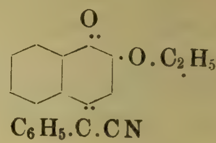
2. Phenylhydrazon,



Aequimolekulare Mengen des eben beschriebenen Condensationsproductes und Phenylhydrazin werden in Eisessiglösung ½ Stunde am Rückflusskühler erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich kirschrothe Schüppchen ab, die sich am besten aus Eisessig umkrystallisiren lassen. Sie sind in Alkohol und Aether schwer löslich, lösen sich

aber in der Hitze in Eisessig, Benzol und Aceton ziemlich leicht, in Essigester und Petroläther dagegen sehr schwer, während sie in Chloroform und Schwefelkohlenstoff schon in der Kälte leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 250°. Ausbeute quantitativ. Lösung in concentrirter Schwefelsäure dunkelkirschroth, in Alkali orangegelb.

$C_{24}H_{17}ON_3$. Ber. C 79.29, H 4.70, N 11.59.
Gef. » 79.05, » 4.71, » 11.50.

3. Aethyläther, 

2.7 g des Methids werden in alkoholischer Lösung mit 1.2 g Natronlauge und etwas mehr als der berechneten Menge Aethyljodid am Rückflusskühler 8—10 Stunden gekocht; dabei wird die anfangs dunkelkirschrothe Lösung allmählich hellroth. Beim Stehen über Nacht scheiden sich gelbe Krystalle ab, die nach dem Abfiltriren aus Alkohol umkrystallisirt werden und dann gelbe Stäbchen vom Schmp. 163—165° bilden. Sie sind in der Kälte leicht löslich in Aceton, Essigester, Chloroform und Benzol, in der Wärme in Alkohol, Eisessig und Aether, schwer löslich in Petroläther.

0.1162 g Sbst.: 0.3305 g CO_2, 0.0524 g H_2O. — 0.1377 g Sbst.: 5.8 ccm N (17°, 753 mm).

$C_{20}H_{15}O_2N$. Ber. C 79.71, H 5.02, N 4.66.
Gef. » 79.68, » 5.04, » 4.91.

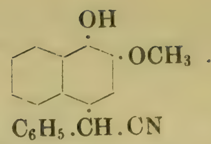
4. Methyläther, $C_{10}H_5O(OCH_3):C(CN).C_6H_5$.

1 g des Methids wird fein gepulvert und in 5 ccm Dimethylsulfat aufgelöst. Man versetzt alsdann in der Kälte unter dem Abzug mit 1 ccm 10-fach normaler Natronlauge und schüttelt kräftig durch, bis die nach Zugabe der Natronlauge aufgetretene Rothfärbung wieder in gelb zurückgegangen ist. Dann verdünnt man mit etwas Wasser und setzt wiederholt Natronlauge hinzu, bis beim Hinzufügen des Alkalis keine Rothfärbung mehr auftritt. Die sich nach dem Vertreiben des Dimethylsulfats abscheidende gelbe Masse wird aus Eisessig, Aceton oder Essigester umkrystallisirt. Man erhält so kleine, gelbe Nädelchen, die bei 190° schmelzen und ausser in den drei genannten Mitteln auch in Alkohol und Benzol in der Wärme gut löslich sind, während sie sich in Aether und Ligroïn schwer lösen, aber von Chloroform schon in der Kälte leicht aufgenommen werden.

0.1218 g Sbst.: 0.3533 g CO_2, 0.0525 g H_2O.

$C_{19}H_{13}O_2N$. Ber. C 79.41, H 4.56.
Gef. » 79.11, » 4.82.

4a. Reduction des Methyläthers, 2-Methoxy-4-Cyanobenzyl-Naphtol-(1),



1.4 g Methyläther werden in Eisessiglösung mit Zinkstaub am Rückflusskühler solange gekocht, bis die gelbe Farbe verschwunden ist. Man erhält dann durch Abkühlen und Umkrystallisiren aus Eisessig 0.8 g weisser, sternförmiger Nadeln oder kleine Prismen, die bei 195° schmelzen. Löslich in Aceton, Essigester, Chloroform, in der Wärme auch in Wasser, Alkohol, Eisessig, Benzol und Aether, schwer löslich in Petroläther. Löslich in Natronlauge. Diese Lösung färbt sich beim Erwärmen orange, unter Abscheidung eines gelben Körpers. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine braungelbe Farbenreaction.

0.1454 g Sbst.: 0.4200 g CO_2, 0.0704 g H_2O. — 0.1800 g Sbst.: 7.8 ccm N (19°, 744 mm).

$C_{19}H_{15}O_2N$. Ber. C 78.86, H 5.22, N 4.85.
Gef. » 78.78, » 5.41, » 4.95.

4b. 2-Methoxy-4-Cyanobenzyl-Naphtol-(1)-acetat, $C_{10}H_5(O.COCH_3)(OCH_3)CH(CN).C_6H_5$.

1 g des auf S. 3690 beschriebenen Methyläthers wird in Eisessig gelöst, 10 g Essigsäureanhydrid, 2 g Natriumacetat hinzugegeben und dann mit etwas Zinkstaub ½ Std. am Rückflusskühler erhitzt; hierbei verschwindet die anfangs gelbe Farbe der Lösung. Man filtrirt alsdann in die vierfache Menge Wasser, wobei ein weisser Niederschlag ausfällt, welcher aus Alkohol in Form kleiner, bei 167—168° schmelzender Prismen erhalten werden kann. Auf Grund der Analyse ist Reduction und gleichzeitige Acetylirung eingetreten.

Leicht löslich in warmem Eisessig, Alkohol, kaltem Aceton, Chloroform, Benzol und Essigester, schwer in Aether, unlöslich in Petroläther.

0.1944 g Sbst.: 0.5408 g CO_2, 0.0938 g H_2O.

$C_{21}H_{17}O_3N$. Ber. C 76.11, H 5.17.
Gef. » 75.87, » 5.39.

Reduction des Oxy-naphtochinon-phenylcyanmethids.

Die directe Reduction des genannten Körpers bot besonders bei der Isolirung des Reductionsproductes wegen seiner leichten Oxydirbarkeit Schwierigkeiten. In Folge dessen reducirten wir zunächst in Gegenwart von acetylirenden Substanzen, um das Diacetylderivat zu

erhalten und dann dieses durch geeignete Verseifung zum Hydrochinonderivat zu verarbeiten.

5. 1.2-Bisacetoxy-4-Cyanobenzyl-Naphtalin,

$C_{10}H_5(O.COCH_3)_2.CH(CN).C_6H_5$.

1 g des Naphtochinonderivates wird in 30 ccm Eisessig unter Zugabe von 25 ccm Essigsäureanhydrid und 2.5 g Natriumacetat gelöst und am Rückflusskühler ½ Std. unter portionsweisem Zusatz von Zinkstaub bis zur Entfärbung der Lösung gekocht. Dann wird durch ein Filter warm in das vierfache Volumen Wasser gegossen. Beim Schütteln bildet sich dann eine schwammartige Masse, die sich aus Alkohol umkrystallisiren lässt. Farblose, kleine Prismen vom Schmp. 153—155°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Eisessig, Aether, in der Kälte in Aceton, Essigester, Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther. Ausbeute 0.8 g.

0.1774 g Sbst.: 0.4768 g CO_2, 0.0786 g H_2O. — 0.2338 g Sbst.: 7.8 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{22}H_{17}O_4N$.	Ber. C 73.51,	H 4.77,	N 3.91.
	Gef. » 73.30,	» 4.95,	» 3.90.

6. 4-Cyanobenzyl-Naphtohydrochinon-(1.2),

$C_{10}H_5(OH)_2.CH(CN).C_6H_5$.

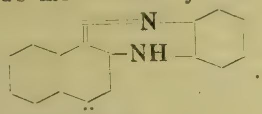
Unter den gewöhnlichen Bedingungen gelang die Verseifung des eben beschriebenen Productes nicht, da bei Berührung mit Natronlauge gleichzeitig mit der Verseifung Oxydation statt hatte. Deshalb wurde wie folgt unter Luftabschluss verfahren.

1 Mol.-Gew. der Diacetylverbindung wird in Alkohol gelöst und in einem Erlenmeyer-Kolben im Wasserstoffstrom zum Sieden erhitzt. Nach der Verdrängung der Luft lässt man allmählich 2 Mol. Natronlauge zufliessen und erhitzt noch eine halbe Stunde. Die Flüssigkeit färbt sich schwach röthlich und lässt beim Erkalten das Hydrochinon ausfallen. Schmale Täfelchen aus Alkohol, bei rascher Abkühlung rhomboëdrische Würfel. Schmp. 235°. Färbt sich nach einigen Wochen braun. Leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig, in kaltem Aceton und Essigester, schwer löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Petroläther. Ausbeute aus 3.4 g Diacetylverbindung 2.2 g.

0.1755 g Sbst.: 0.5040 g CO_2, 0.0792 g H_2O. — 0.2068 g Sbst.: 8.8 ccm N (19°, 757 mm).

$C_{18}H_{13}O_2N$.	Ber. C 78.52,	H 4.76,	N 5.10.
	Gef. » 78.32,	» 5.04,	» 4.95.

7. Condensation des Oxynaphtochinon-phenylcyan-methids mit *o*-Phenylendiamin,



$C_6H_5.C.CN$

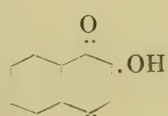
Aequimolekulare Mengen des Naphtochinonderivates und *o*-Phenylendiaminchlorhydrat wurden in Alkohol unter Zusatz von 2 Mol.-Gew. Natriumacetat zum Sieden erhitzt. Die anfänglich dunkelrothe Flüssigkeit lässt Chlornatrium ausfallen, das abfiltrirt wird, und giebt beim Versetzen mit Wasser einen ziemlich hell gefärbten Niederschlag, der am besten aus Eisessig umkrystallisirt wird. Hellgelbe Nädelchen vom Schmp. 228°. Leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform. Lösung in concentrirter Schwefelsäure dunkelbordeaux, in alkoholischem Alkali grün.

0.1484 g Sbst.: 0.4530 g CO_2, 0.0620 g H_2O. — 0.1714 g Sbst.: 18.2 ccm N (18°, 757.8 mm).

$C_{24}H_{15}N_3$. Ber. C 83.43, H 4.38, N 12.19.
Gef. » 83.25, » 4.67, » 12.42.

B. 1.2-Naphtochinon-4-sulfonsaures Natrium und 4-Nitrobenzylcyanid.

1. 2-Oxy-1.4-Naphtochinon-4-*p*-Nitrophenyl-cyan-methid,



$p.NO_2.C_6H_4.C.CN$

Aus 1.3 g der Sulfonsäure in 25 ccm heissem Wasser, 0.8 g *p*-Nitrobenzylcyanid in 30 ccm Alkohol und ½ ccm 10-fach *n*-Natronlauge in der Hitze. Es entsteht eine dunkelviolette, ausserordentlich intensive Färbung. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fällt sofort ein gelbgrüner Niederschlag aus, der aus Eisessig sich umkrystallisiren lässt und dann ein gelbes Pulver von elektrischen Eigenschaften bildet. Schmp. 220°, leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig, schwer in Aether, unlöslich in Petroläther, leicht in kaltem Aceton, Essigester, Chloroform und Benzol. Ausbeute 1.6 g. Lösung in concentrirter Schwefelsäure tief orangeroth, in Alkali permanganatfarben.

0.5854 g Sbst.: 0.4608 g CO_2, 0.0548 g H_2O. — 0.1664 g Sbst.: 12.4 ccm N (17°, 740 mm).

$C_{18}H_{10}N_2O_4$. Ber. C 67.91, H 3.16, N 8.82.
Gef. » 67.78, » 3.30, » 8.51.

2. Methyläther, $C_{10}H_5O(OCH_3):C(CN).C_6H_4.NO_2$.

Die Methylirung wurde bei der eben beschriebenen Substanz in acetonischer Lösung durch Dimethylsulfat und Natronlauge vorge-

nommen und zwar wurden abwechselnd zu der mässig warmen Lösung unter Turbiniren Dimethylsulfat und Lauge gegeben, bis ein weiterer Zusatz von Alkali keine violette Farbe mehr hervorrief. Nach der Zerstörung des Alkylirungsmittels durch Wasser wurden gelbe Krystalle erhalten, die nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig Stäbchen oder Nadeln bildeten. Schmp. 243°. Ausbeute quantitativ. Leicht löslich in warmem Alkohol und Aether, in kaltem Essigester Aceton und Chloroform.

0.1228 g Sbst.: 0.3080 g CO_2, 0.0418 g H_2O. — 0.1780 g Sbst.: 13.4 ccm N (26°, 747 mm).

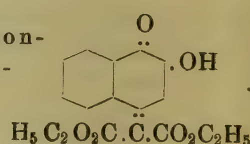
$C_{19}H_{12}N_4O_2$. Ber. C 68.65, H 3.64, N 8.45.
Gef. » 68.40, » 3.80, » 8.50.

Bei der Condensation dieser Substanz mit *o*-Phenylendiamin entsteht eine der auf Seite 3693 beschriebenen entsprechende Verbindung vom Schmp. 212—214°. Grüngelbe Stäbchen aus Eisessig. Löslich in alkoholischem Alkali mit blauer Farbe.

0.1476 g Sbst.: 0.3988 g CO_2, 0.0491 g H_2O. — 0.2287 g Sbst.: 28.6 ccm N (23°, 743 mm).

$C_{24}H_{14}O_2N_4$. Ber. C 73.81, H 3.51, N 14.39.
Gef. » 73.69, » 3.71, » 14.14.

C. Naphtochinon-4-sulfonsäure und Malonsäureester: 2-Oxy-1.4-Naphtochinon-4-Dicarboxäthylmethid,



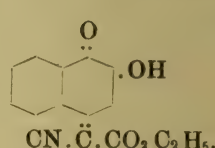
Aus 2.6 g Sulfonsäure in 50 ccm Wasser, 1.6 g Malonsäureester in 30 ccm Alkohol und 1 ccm Natronlauge in der Wärme. Es entsteht eine kirschrothe Färbung und beim Ansäuern fallen gelbe Krystalle aus. Dicke, gelbe Stäbchen aus Essigsäure. Schmp. 110—112° (Liebermann, diese Berichte 32, 264 [1899]: 107—108°). Lösung in concentrirter Schwefelsäure orangeroth.

0.1234 g Sbst.: 0.2909 g CO_2, 0.0582 g H_2O.

$C_{17}H_{16}O_6$. Ber. C 64.54, H 5.10.
Gef. » 64.29, » 5.27.

D) Naphtochinon-4-sulfonsäure und Cyan-essigsäureäthylester.

1) 2-Oxy-1.4-Naphtochinon-4-Cyan-carboxäthyl-methid,



Darstellung wie bei den vorangehenden Substanzen. Die Flüssigkeit nimmt bei der Condensation eine tief violette Fbrae an. Aus

Alkohol gelbe Stäbchen vom Schmp. 130°, die sich auch in Eisessig, Aceton, Chloroform und Essigester lösen, in Aether schwer löslich sind und von Petroläther nicht aufgenommen werden. Lösung in concentrirter Schwefelsäure rothgelb.

0.0894 g Sbst.: 0.2194 g CO_2, 0.0347 g H_2O. — 0.2630 g Sbst.: 12.5 ccm N (21°, 743 mm).

$C_{15}H_{11}O_4N$. Ber. C 66.89, H 4.11, N 5.21.
Gef. » 66.93, » 4.34, » 5.43.

2. Oxim, $C_{10}H_5(:N.OH)(OH):C(CN).CO_2C_2H_5$.

Aus dem vorangehenden Körper durch einstündiges Kochen mit 1 Mol.-Gew. Hydroxylaminochlorhydrat und 1 Mol.-Gew. Natriumacetat in Alkohol. Die anfangs tiefviolette Farbe geht dabei in roth über. Beim Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte fällt ein gelbrother Niederschlag aus. Aus Essigsäure braungelbe, verzweigte Stäbchen, die bei 236° schmelzen, sich in warmem Alkohol, Eisessig, Aether, in kaltem Aceton, Essigester lösen, in Chloroform und Benzol schwer löslich sind und von Petroläther nicht aufgenommen werden. Sehr schwer mit gelber Farbe löslich in heissem Wasser, wird durch Eisenchlorid braun. Leicht löslich in Alkali, braungelb. Aus 1.4 g wurden 1.2 g Oxim erhalten. Ist ein Beizenfarbstoff.

0.1676 g Sbst.: 0.3881 g CO_2, 0.0628 g H_2O. — 0.1232 g Sbst.: 10.6 ccm N (22°, 741 mm).

$C_{15}H_{12}O_4N_2$. Ber. C 63.36, H 4.25, N 9.88.
Gef. » 63.15, » 4.19, » 9.69.

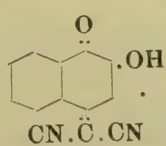
Bei der Condensation der unter D 1 beschriebenen Verbindung mit *o*-Phenylendiamin wurde eine bei 156—159° schmelzende Substanz, die in der Constitution der auf S. 3693 beschriebenen entspricht, erhalten; sie ist in Alkohol, Aether, Benzol, Essigester löslich und krystallisirt aus Essigsäure in kleinen, gelben Büscheln.

0.1464 g Sbst.: 0.3962 g CO_2, 0.0612 g H_2O. — 0.1122 g Sbst.: 12.4 ccm N (22°, 744 mm).

$C_{21}H_{15}O_2N_3$. Ber. C 73.86, H 4.43, N 12.34.
Gef. » 73.81, » 4.67, » 12.52.

E. Naphtochinon-4-sulfosäure und Malonitril.

2-Oxy-1.4-Naphtochinon-4-Dicyanmethid,



Bei der Condensation von 2.6 g Sulfosäure in 50 ccm Wasser mit 0.66 g Malonitril in 25 ccm Alkohol unter Zusatz von Alkali nimmt

die Lösung eine intensiv violette Farbe an. Beim Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht ein schmutzig gelber Niederschlag. Aus Alkohol rein gelbe Nädelchen vom Schmp. 213°. Leicht löslich in kaltem Benzol, unlöslich in Petroläther, sonst ziemlich löslich. Lösung in concentrirter Schwefelsäure dunkel rothgelb. Ausbeute 1 g.

0.1042 g Sbst.: 0.2750 g CO_2, 0.0267 g H_2O. — 0.1356 g Sbst.: 15 ccm N (19°, 753 mm).

$C_{13}H_6O_2N_2$. Ber. C 70.22, H 2.72, N 12.64.
Gef. » 70.34, » 2.86, » 12.90.

634. R. F. Weinland und Karl Schmid: Bemerkung zu unserer Mittheilung über eine Darstellungsweise von Halogenalkylen[1]).

(Eingegangen am 19. October 1905.)

Im Heft 10 dieser Berichte hatten wir mitgetheilt, dass durch Einwirkung von Dimethyl- oder Diäthyl-Sulfat auf Alkalihalogenide in wässriger Lösung die Halogenalkyle sich leicht darstellen lassen, und fernerhin, dass beim Erhitzen der trocknen Alkalihalogenide mit den Schwefelsäureestern zwar Alkylchloride und Alkylbromide, nicht aber Alkyljodide entstehen. Wie wir nachträglich fanden, hat schon Dumas[2]) diese letztere Bildungsweise des Chlormethyls, nämlich beim Erhitzen von trocknem Chlornatrium mit Dimethylsulfat, beobachtet. Diese Angabe von Dumas ist nicht im Handbuch von Beilstein enthalten.

---

[1]) Diese Berichte 38, 2327 [1905].
[2]) Ann. chim. phys. [2] 58, 36 [1835].

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstr. 26.



Eigene Fabrikation
von
Präcisions-Glasinstrumenten
und Thermometern.

Werkstätten für Präcisions-Mechanik.

Klempnerei.

Bezugsquelle für
Chemische Präparate,
Reagentien,
Titrirflüssigkeiten.

Illustrirte Kataloge
gratis u. franko.

Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf
G. m. b. H. [395]
Theilhaber:
Max Kaehler & Martini — Dr. Peters & Rost
BERLIN N. Chausseestr. 3.

Briefadresse: Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf G. m. b. H., Berlin N. 4.

R. FRIEDLAENDER & SOHN in Berlin, *N.W.* 6, Karlstr. 11.

In unserem Verlage ist soeben erschienen:

Johannes Wislicenus.

Nachruf
von [396]
Ernst Beckmann.

Revidierter Sonderabdruck aus den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft, Jahrgang 37, Heft 19.

86 Seiten gross -8 auf feinem Papier, mit Bildniss in Heliogravüre.

Preis Mark 1,60.

Dr. G. P. Drossbach & Co
Chemische Fabrik, Freiberg i. Sa.

Chemikalien für Beleuchtung, Photographie, wissenschaftliche und technische Zwecke. [397]

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

In unserem Verlage ist erschienen:
Dr. E. Huth: Das periodische Gesetz der Atomgewichte und das natürliche System der Elemente. [398]
2. Aufl. 1887. gross -8. Preis 1 Mark.

Elementaranalysen (sehr exact).

Best. v. Cl, Br, J, S in org. Substanzen. — Chem. Lab. v. [399]
Dr. H. Weil, München, Herzog Rudolfstr. 18.

Franz Hugershoff, Leipzig ✻ Gegründet 1844.

Einrichtungen u. Ergänzungen chemischer Laboratorien und naturwissenschaftlicher Kabinette.
Mechanische Werkstatt, Glasbläserei, Metalllackiererei, Tischlerei.
Neue Preisliste erschienen! [400]

Ehrhardt & Metzger Nachfolger

(Inh. K. Friedrichs) [401]

Darmstadt.

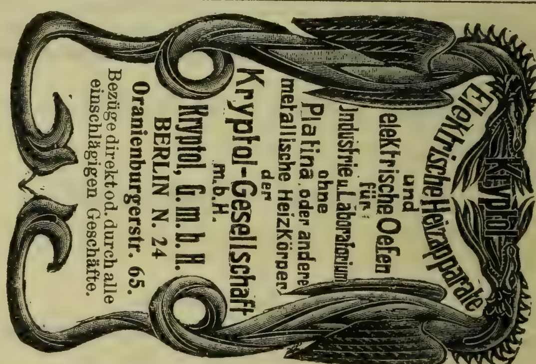
Fabrik und Lager aller chemischen, bacteriologischen und physikalischen Apparate, Instrumente u. Geräthschaften.

Vollständige Einrichtungen und Ergänzungen chemischer, bacteriologischer und elektrochemischer Laboratorien.

Special-Apparate für Bodenkunde, Elektrochemie, Bacteriologie, Weinuntersuchung. — Gasanalytische Apparate.

En gros. *Ausführliche Cataloge.* *Export.*

Verlangen Sie



Preisliste No. 65.

[402]

Thorium-Nitrat

und andere Glühsalze.

Dr. O. Knöfler & Co.,

Plötzensee b. Berlin. [403]

Gustav Christ & Co., Berlin, Fürstenstrasse — 17. —

Apparate-Bauanstalt.

Apparate und vollständige Einrichtungen für

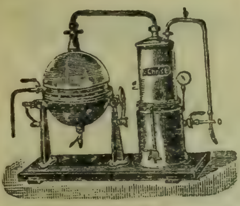
chemische Laboratorien, Versuchsanstalten, Fabriken.

Vacuum-, Destillir-, Rectificir-, Extractions-, Trocken-Apparate etc.

Hilfsmaschinen aller Art.

Construction neuer Apparate nach Angaben.

Eigene Versuchsstation zur Verfügung von Interessenten. [404]



Laboratorium-Vacuum-Apparat.

W. C. Heraeus, Hanau.

Platin- und Silber-Apparate.

Aluminium-Apparate D. R.-P.

Elektrische Laboratoriumsöfen für Temperaturen bis 1400° C. D. R.-P.

Pyrometer für Temperaturen bis 2000° C. [405]

Quarzglas-Apparate. Zum Patent angemeldet.

Man verlange Preislisten und Prospecte.

Seit 25 Jahren

Erbauer und Beirat für den Bau moderner chemischer Fabrik-Anlagen

J. L. C. ECKELT, Berlin N. 4

Chausseestrasse 19. [406]

Aktien-Gesellschaft für Glasindustrie
vorm. Friedr. Siemens, Dresden.

Chamottefabriken

in Wirges (Westerwald) und Bad Nauheim.

Anerkannt vorzüglichstes, säurefestes, hoher Hitze und Temperaturwechsel widerstehendes, chemisch reines und weisses Material zur Aussetzung und Füllung von

Glover- und Gay-Lussac-Türmen, Säurebehältern, Zellulose-Kochern etc. etc. [407]

Hydraulicher Zement zum Vermauern.

Feuerfeste Produkte jeglicher Art für alle Zwecke.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

Biographisch-litterarisches Handwörterbuch
der
wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

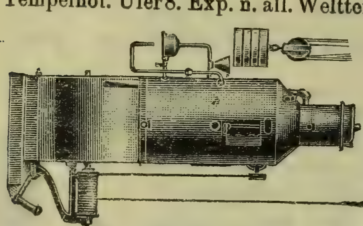
herausgegeben von [408]

Dr. Carl Schaedler.

Preis gebunden in Leinwand 3 ℳ 60 ₰.

Der bekannte Verfasser bietet in diesem Werkchen eine alphabetische Zusammenstellung derjenigen Chemiker aller Zeiten und Völker, welche durch ihre Entdeckungen und Arbeiten ihren Namen mit der Geschichte der Wissenschaft verknüpft haben. Zuverlässige Geburts-, Lebens- und Todesdaten, prägnante Charakterisirung der Stellung eines Jeden in der Wissenschaft, sorgfältige bibliographische Angaben der Hauptwerke sind in diesem handlichen Bändchen für ca. 800 Chemiker vereinigt, so dass dasselbe gleichsam in nuce eine Geschichte und Bibliographie der Chemie bildet.

P. v. Richter, Berlin S.W.
Tempelhof. Ufer 8. Exp. n. all. Weltteil.



[409]

Gas für Laboratorien
Luftgas für 1—20 cbm stündl. Produkt. od. für 10—200 Glühlichter.

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

Vor kurzem ist erschienen und von uns zu beziehen: [410]

Experimental-Untersuchungen auf dem Gebiete der Zuckerfabrikation,

welche im Laboratorium des Vereins der Deutschen Zuckerindustrie mit Hülfe zahlreicher Mitarbeiter in den Jahren 1887—1903 ausgeführt wurden
von

Prof. Dr. Alexander Herzfeld.

1 Band von XIV u. 673 S. gross-8 geb.
Preis 8 Mark.

Garantiert reine Reagentien.

Spezielle Lösungen für Maſsanalyse und Düngeranalyse nach Vorschriften des Vereins der Deutschen Düngerfabrikanten,
Farbstoffe und Farbhölzer, Farbstofflösungen, Beizen und Konservierungsflüssigkeiten, Chemikalien und Präparationsmassen für anatomische, bakteriologische und mikroskopische Untersuchungen,
Reagentien für Mikrochemie,
Alkaloide und Chemikalien für gerichtliche Untersuchungen etc.,
Chemikalien, Farbstoffe u. Lösungen für Photographie u. Mikrophotographie,
Chemikalien für Milch-Untersuchungen liefert [411]

E. de Haën, Chemische Fabrik „List“
in **Seelze** bei Hannover.



[412]

R. Friedländer & Sohn, Berlin, NW. 6.

Die

Bearbeitung des Glases auf dem Blasetische.

Ein Handbuch für Studirende, welche sich mit wissenschaftlichen Versuchen beschäftigen

von

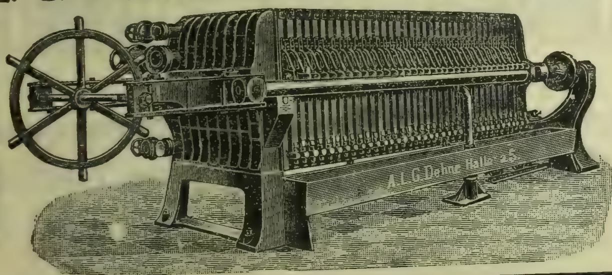
D. Djakonow und **W. Lermantoff.**

Laboranten der Kaiserl. Universität St. Petersburg.

167 Seiten in 8. Mit 30 Abbildungen. 1895. — Preis 4 Mark. [413]

A. L. G. DEHNE, Maschinen-Fabrik, Halle a. S.

Wasserreinigung
Pumpen
Filterpressen



Armaturen
Dampfmaschinen

[414]

Dr. Landenberger,
Chemiker und Patentanwalt.
BERLIN SW. 19, Leipzigerstrasse 56.
Nachsuchung von Patenten, Gebrauchsmustern und **Warenzeichen** im In- und Auslande. [415]
Auskünfte, Gutachten u. Patentprozesse.

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

In unserem Verlage erschien (1893):

Das genetische System der chemischen Elemente
von **W. Preyer.**

104 S. gross - 8., mit 1 Tafel.
Preis 4 Mark. [416]

R. FRIEDLAENDER & SOHN in BERLIN, *NW.* 6, Karlstr. 11.

Ausserordentliche Preisermässigung.

Um mit den letzten Exemplaren schnell zu räumen, offeriren wir bis auf Widerruf: [417]

Jahresbericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der reinen Chemie.

Bearbeitet im Verein mit mehreren Fachgenossen und herausgegeben von

Prof. W. Staedel.

9 Jahrgänge: 1873—81 in 9 starken Bänden, soviel als erschienen.
Anstatt des Ladenpreises von 112 Mark für **36 Mark.**

Dr. Theodor Schuchardt,

Chemische Fabrik, Görlitz.

(Gegründet 1865.)

Garantirt reine Reagentien. [418]

Organische und anorganische Präparate

in höchster Reinheit.

Zweckmässig zusammengestellte Sammlungen für Lehrzwecke.

Preislisten zu Diensten.

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

In unserem Verlage erschien 1901: [419]

Die dissiparische Arbeits-Methode

zur Behandlung

flüssiger u. gasförmiger Massen im Grossbetriebe, besonders der Abwässer aus Städten, Bergwerken, Fabriken etc.

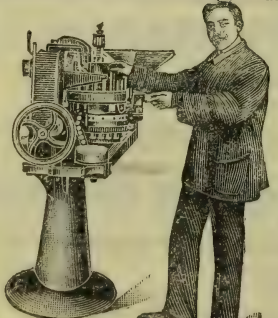
von

Oscar Freysoldt.

IV und 55 Seiten in Oktav mit 40 Textfiguren und 4 Tafeln.

Ermässigter Preis 2 Mark.

In der vorliegenden Schrift behandelt der Verfasser ein Verfahren, mittels dessen er vollständig neue, bisher noch nie betretene Wege einschlägt, um die in den Körpern liegenden Naturkräfte zur Erreichung höchstmöglicher chemischer wie physikalischer Effecte derart zu entwickeln, dass diese mit der denkbar grössten Geschwindigkeit zum erstrebten Ziele führen müssen.



Meine neue Tabletten-Comprimirmaschine

Type „Doppelpresser" [420]

eignet sich vorzüglich zur Herstellung von:

Medicin. Tabletten u. Pillen, Pfefferminz- u. Fruchtpastillen, Naphtalin-Kugeln u. Tabletten, Sodabriketts, Putzsteine, Mineralwasserpastillen, Kakao- u. Chocolade-Würfel etc.

Garantirte Leistung 150—225500 Tabletten per Tag.

——— Man verlange Prospekte. ———

Fritz Kilian, Lichtenberg-Berlin O. 8.

Gegründet 1875.

In unserem Verlage ist soeben erschienen:

Eine neue Indigosynthese

nebst

einer Uebersicht über die bisherigen Indigosynthesen, sowie Indigoschmelzen und Reinigungsverfahren unter Berücksichtigung der Patentliteratur

von

[421] **Dr. A. Salmony.**

44 Seiten Lexicon-Octav.

Preis Mark 1,50.

Eine werthvolle und trotz des geringen Umfanges sehr inhaltreiche Arbeit.

R. Burger & Co. [422]

Chausséestr. 2 E. Berlin N., Chausséestr. 2 E.



Anfertigung chemischer u. physik. Glasinstrumente
Röntgenröhren, Normal-Thermometer,
geaichte Messgeräthe,
Quecksilber-Luftpumpen,
doppelwandige Gefässe
nach Dewar zu den Versuchen mit flüss. Luft
Marconiröhren etc.
Fernspr.: Amt III, 5528.



Aceton [423]

chemisch und technisch rein,
Acetonöl, Methylalkohol.
Johs. Oswaldowski, Altona, E.

R. Friedländer & Sohn, Berlin NW. 6.
kaufen **Chemisches Centralblatt,**
einzelne Jahrgänge, wenn billig. [424]

Thorium- u. Cerium-Nitrat
Beryllium-Nitrat
Formaldehyd
Paraformaldehyd (Trioxymethylen)
Hexamethylentetramin
Schwefeläther

Kollodium
Chloralhydrat
Amylacetat
Amylalkohol
Cocaïn
Essigäther

Chemische Werke Reiherstieg,

Gesellschaft mit beschränkter Haftung, [425]

Kleine Johannisstraße 4, **Hamburg 11.**

Malonsäure und Malonester

technisch und rein [426]

Salicylaldehyd, Paraoxybenzaldehyd

Chemische Fabrik Dr. Schmitz & Co., G. m. b. H., Düsseldorf.

Buchhandlung Gustav Fock, G. m. b. H.

Leipzig

Schlossgasse 7 u. Neumarkt 40. — Fernspr. No. 937. — Telegramm-Adr.: Buchfock Leipzig.

Spezialbuchhandlung für Chemie. [427]

Wir offerieren gegen monatliche Teilzahlungen oder Jahreskredit ohne Preiserhöhung bei portofreier Zusendung:

Brockhaus' Konversations-Lexikon **Neueste Auflage.** (Neue revidierte Jubiläumsausgabe) 1902—1904.
17 Bände. Elegant gebunden **antiquarisch** . statt M. 204.— für M. **120.—**

Beilstein Organ. Chemie. 3. Aufl. 4 Bde. u. Ergänzungsbde. 1—3. Gebunden . . . . **neu M. 290.80**
Dasselbe antiquarisch . . . . statt M. 290.80 für **M. 235.—**
Hauptwerk apart 4 Bände . . . . **neu M. 207.—**
Dasselbe antiquarisch . . . . statt M. 207.— für **M. 165.—**

Dammer Handbuch der anorganischen Chemie. 5 Bde. u. 1 Ergänzungsband. Gebunden . . . . **neu M. 137.50**
Dasselbe antiquarisch . . . . statt M. 137.50 für **M. 105.—**

Dammer Handbuch der Chemischen Technologie. 5 Bände 1895—1898. Gebunden . . . . **neu M. 112.50**
Dasselbe antiquarisch . . . . statt M. 112.50 für **M. 85.—**

Muspratt Chemie. 4. Aufl. Band 1—8 gebunden (soweit bis jetzt erschienen) . . . . **neu M. 332.80**
Dasselbe antiquarisch . . . . statt M. 332.80 für **M. 250.—**

Richter Lexikon der Kohlenstoff-Verbind. 2. Auflage. Mit 2 Supplement-Bänden. Gebunden . . . . **neu M. 111.—**
Dasselbe antiquarisch . . . . statt M. 111.— für **M. 85.—**

☛ **Zu gleichen Bedingungen liefern wir auch alle anderen chemischen Lehr- und Handbücher neu oder antiquarisch, letztere billigst berechnet. Ausführliche Kataloge gratis und portofrei!**

Linden vor Hannover
K & E
Eingetragene Schutzmarke
[428]

Chem. reine
Chemikalien,
Reagentien
und
volumetr. Lösungen.

Königswarter & Ebell,
Chem. Fabrik,
Linden vor Hannover.

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

Vor kurzem erschien und wurde uns zur Verbreitung übergeben:

Le Collage et la Nature du Papier
et
Hygromètre de forme nouvelle
par [429]
le Dr. **Casimir Wurster.**

79 pg. gr. in 8. — **Prix 2 Mar[k]**

Von hoher Wichtigkeit für Jeden b[ei] der Papierfabrikation Interessirten.

R. FRIEDLAENDER & SOHN in Berlin.

In unserem Verlage ist erschienen: [430]

A. Marcuse:

Die atmosphärische Luft.

Eine allgemeine Darstellung ihres Wesens, ihrer Eigenschaften und ihrer Bedeutung.

77 Seiten, gr. 8. 1896.

Preis 2 Mark.

UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
540.6DC C001
CHEMISCHE BERICHTE WEINHEIM
38:3 1905
3 0112 025693760